

Metallische Nanopartikel in mesoskopischen Systemen

genehmigte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

an der Fakultät Chemie
der Universität Duisburg-Essen

von
Daniel Schunk
aus Moers

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2006 bis Oktober 2009 im Fachgebiet der Physikalischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. C. Mayer angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. W. Sand
Referent:	Prof. Dr. Christian Mayer
Korreferent:	Prof. Dr. Karl Molt

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. C. Mayer für die Überlassung des interessanten Themas und für seine fortwährende Diskussionsbereitschaft im Verlaufe dieser Arbeit.

Recht herzlich bedanke ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. K. Molt für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. M. Acet und Frau E. Elsukova danke ich herzlich für die gute interdisziplinäre Zusammenarbeit sowie für die Bereitstellung der Nanopartikel.

Die Charakterisierung der Heteroschichten und Heterodispersionen wurde in den Laboren des Fachgebiets Experimentalphysik durchgeführt. Mein Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. M. Farle und Herrn Prof. Dr. A. Lorke. Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern dieses Fachgebiets, von denen ich O. Posth und N. Reckers besonders erwähnen möchte, bedanken.

Für die Bereitstellung der Gefriertrocknung möchte ich mich bei der Technischen Chemie unter Leitung von Prof. Dr. M. Ulbricht bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn M. Zähres für den unermüdlichen Einsatz in Bezug auf NMR Fragen, und Herrn U. Bachorski, der mir bei technischen Problemen stets geholfen hat.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebiets der Physikalischen Chemie danke ich für die immerwährende Unterstützung und die leckeren Frühstücke. Besonders danke ich dabei Frau A. Zellermann, Herrn D. Bergmann und Frau Dr. A. Terheiden.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau J. Bauer für ihre ständige Unterstützung in den letzten 9 Jahren und die nervenaufreibende Korrektur meiner Arbeit.

Besonderer Dank geht an die Firma Kemira für die finanzielle Unterstützung.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin, die mich während der gesamten Zeit unterstützt haben.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Metallische Nanopartikel in mesoskopischen Systemen ”

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Oktober 2009

Daniel Schunk

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Nanopartikel.....	3
2.1.1	FeCr-Nanopartikel.....	4
2.1.2	FeCu-Nanopartikel.....	6
2.1.3	Magnetit-Nanopartikel.....	8
2.2	Phospholipide.....	10
2.2.1	Phasenverhalten von Phospholipid-Doppelschichten.....	11
2.2.2	Molekulardynamik von Phospholipid-Multischichten.....	15
2.3	Emulsionen.....	18
2.3.1	Strukturen von konzentrierten Emulsionen.....	19
2.4	Organisation von Nanopartikeln.....	24
2.4.1	Eindimensionale Anordnung.....	24
2.4.2	Zweidimensionale Anordnung.....	25
2.4.3	Dreidimensionale Anordnung.....	29
3	Experimenteller Teil.....	30
3.1	Herstellung der Phospholipid-Stammlösungen.....	30
3.2	Vorbehandlung der Silizium-Wafer.....	30
3.3	Herstellung der Phospholipidschichten für die Charakterisierung mittels AFM.....	31
3.3.1	Herstellung der Multischichten.....	31
3.3.2	Charakterisierung der Phospholipidschichten mittels AFM.....	33
3.4	Herstellung der Phospholipidschichten und Belegung mit Nanopartikeln.....	33
3.4.1	Herstellung der Multischichten mittels Spin-Coating.....	33
3.4.2	Herstellung der Nanopartikel	34
3.4.3	Nachbehandlung der Heteroschichten.....	36
3.4.4	Charakterisierung der Heteroschichten mittels REM.....	36
3.5	Herstellung der Nanoemulsionen.....	37
3.5.1	Nanoemulsion SNM.....	38
3.5.1.1	Verdünnung der Nanoemulsion SNM.....	38
3.5.1.2	Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion SNM.....	39
3.5.2	Nanoemulsion CCT.....	40
3.5.2.1	Verdünnungsreihe der Nanoemulsion CCT.....	40
3.5.2.2	Aufkonzentrieren der verdünnten Lösung.....	41

3.5.3	Nanoemulsion DM.....	43
3.5.3.1	Verdünnungsreihe der Nanoemulsion DM.....	43
3.5.3.2	Aufkonzentrieren der verdünnten Lösungen.....	45
3.5.4	Charakterisierung der Nanoemulsionen.....	46
3.5.4.1	NMR mit gepulsten Feldgradienten.....	46
3.5.4.2	Lichtmikroskopie.....	52
3.6	Herstellung der mit Nanopartikeln beladenen Nanoemulsionen.....	52
3.6.1	Herstellung der Magnetit-Nanopartikel.....	52
3.6.2	Umsetzung der Nanopartikel mit Nanoemulsionen.....	53
3.6.2.1	Umsetzung von Magnetit mit der Nanoemulsion CCT.....	53
3.6.2.2	Umsetzung von Magnetit mit der Nanoemulsion DM.....	53
3.6.3	Charakterisierung der mit Nanopartikeln beladenen Nanoemulsionen.....	54
3.6.3.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	54
3.6.3.2	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie.....	54
3.7	Chemikalien.....	55
4	Zweidimensionale Selbstorganisation von Nanopartikeln.....	56
4.1	Homogene Phospholipidschichten.....	56
4.1.1	Auswertung der AFM-Messungen der Multischichten.....	57
4.1.1.1	Auswertung der AFM-Messungen von DOPA-Multischichten.....	58
4.1.1.2	Auswertung der AFM-Messungen von DOPC-Multischichten.....	67
4.1.1.3	Auswertung der AFM-Messungen von DOPE-Multischichten.....	72
4.1.2	Diskussion der Ergebnisse der AFM-Messungen der Multischichten.....	77
4.2	Partikelbeladene Phospholipidschichten.....	82
4.2.1	Ergebnisse und erste Interpretationen mit FeCr-Nanopartikeln.....	82
4.2.1.1	FeCr-Nanopartikel auf DOPA-Multischichten.....	82
4.2.1.2	FeCr-Nanopartikel auf DOPE-Multischichten.....	84
4.2.1.3	FeCr-Nanopartikel auf DOPC-Multischichten.....	85
4.2.2	Ergebnisse und erste Interpretationen mit FeCu-Nanopartikeln.....	86
4.2.2.1	FeCu-Nanopartikel auf DOPA-Multischichten.....	86
4.2.2.2	FeCu-Nanopartikel auf DOPE-Multischichten.....	88
4.2.2.3	FeCu-Nanopartikel auf DOPC-Multischichten.....	89
4.2.3	Diskussion der Ergebnisse zur Partikelorganisation.....	90
5	Dreidimensionale Selbstorganisation von Nanopartikeln.....	92
5.1	Charakterisierung der Nanoemulsionen.....	92
5.1.1	Nanoemulsion SNM.....	96
5.1.1.1	Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse der Nanoemulsion SNM.....	97

5.1.1.2	Verdünnung der Nanoemulsion SNM.....	102
5.1.1.3	Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion SNM.....	105
5.1.1.4	Stabilität der Nanoemulsion SNM.....	108
5.1.2	Nanoemulsion CCT.....	110
5.1.2.1	Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse der Nanoemulsion CCT.....	111
5.1.2.2	Verdünnung der Nanoemulsion CCT.....	114
5.1.2.3	Aufkonzentration der Nanoemulsion CCT.....	118
5.1.2.4	Stabilität der Nanoemulsionen CCT.....	122
5.1.2.5	Einfluss der Temperatur auf die Struktur der Nanoemulsion CCT.....	124
5.1.2.6	Polarisationsmikroskopische Ergebnisse der Nanoemulsion CCT.....	128
5.1.3	Nanoemulsion DM.....	129
5.1.3.1	Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse der Nanoemulsion DM.....	130
5.1.3.2	Verdünnung der Nanoemulsion DM.....	133
5.1.3.3	Aufkonzentration der Nanoemulsion DM.....	138
5.1.3.4	Stabilität der Nanoemulsionen DM.....	143
5.1.3.5	Polarisationsmikroskopische Ergebnisse der Nanoemulsion DM.....	144
5.1.4	Gegenüberstellung der verschiedenen Nanoemulsionen	146
5.1.4.1	Einfluss des Surfactants (Vergleich zwischen SNM und CCT).....	146
5.1.4.2	Einfluss des Öls (Vergleich zwischen CCT und DM).....	148
5.2	Partikelbeladene Emulsionen.....	148
5.2.1	Magnetit-Nanopartikel und Nanoemulsion CCT.....	149
5.2.2	Magnetit-Nanopartikel und Nanoemulsion DM.....	154
6	Zusammenfassung.....	157
7	Literaturverzeichnis.....	161
8	Anhang.....	165
8.1	Struktur der verwendeten Phospholipide.....	165
8.2	Ergebnisse der Nanoemulsion SNM.....	166
8.3	Ergebnisse der Nanoemulsion CCT.....	170
8.4	Ergebnisse der Nanoemulsion DM.....	176
8.5	Heterodispersion CCT.....	181

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: A tomic F orce M icroscope)
AOT	1,4-Di-2-ethylhexyl-sulfosuccinat
Brij 35P	Polyoxyethylenlaurylether mit 23 Ethoxy-Gruppen
Ceralution F	Natrium-2-(1-carboxylatoethoxy)-1-methyl-1-2-oxoethylaurate und C12/C14 Fettsäureethylendiamidethersulfat
Ceralution H	Behenylalkohol und C12/C14 Fettsäureethylendiamidethersulfat
DC	Gleichstrom
DDAB	Didodekyldimethylammoniumbromid
DMPC	1,2-Dimyristoyl- <i>sn</i> -Glycero-3-Phosphocholin
DOPA	1,2-Dioleoyl- <i>sn</i> -Glycero-3-Phosphat
DOPC	1,2-Dioleoyl- <i>sn</i> -Glycero-3-Phosphocholin
DOPE	1,2-Dioleoyl- <i>sn</i> -Glycero-3-Phosphoethanolamin
DPPC	1,2-Dipalmitoyl- <i>sn</i> -Glycero-3-Phosphocholin
FeCr	Eisen-Chrom
FeCu	Eisen-Kupfer
FePt	Eisen-Platin
HIPRE	„Hoher Anteil innerer Phasen“-Emulsion (engl.: H igh I nternal P hase R atio E mulsion)
HLB	Hydrophiler und lipophiler Anteil eines Surfactants (engl.: H ydrophilic- L ipophilic- B alance)
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
L _α	Flüssigkristalline Phase
L _{β/β'}	Gelphase
L _C	Kristalline Phase

MeOH-Wafer	Silizium-Wafer nach Reinigung mit organischen Lösemitteln
Nanoemulsion CCT	Emulsion mit Miglyol als Öl, Brij 35P und Ceralution F und H als Surfactant
Nanoemulsion DM	Emulsion mit Abil1000 (Polydimethylsiloxan bzw. Dimeticon) als Öl, Brij 35P und Ceralution F und H als Surfactant
Nanoemulsion SNM	Emulsion mit Miglyol als Öl und STE 20 als Surfactant
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance)
$P_{\beta'}$	Zwischenphase oder „Ripple Phase“
PFG-NMR	NMR mit gepulsten Feldgradienten (engl.: Pulse Field Gradient)
ppm	parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: revolutions per minute)
STE 20	Phosphorsäureester mit einem Isotridecylalkohol (Servoxyl VPDZ 100) und Polyoxyethylenlaurylether mit 23 Ethoxy-Gruppen
T_m^{50}	Phasenumwandlungstemperatur von Lipidmembranen mit einem Wassergehalt von 50% für den Übergang von der festen amorphen oder gelförmigen Phase in die flüssig-kristalline Phase

1 Einleitung

Die Herstellung definierter und stabiler Anordnungen von Nanopartikeln ist in magnetischen Speichermedien, in der Biosensorik oder in optoelektronischen Bauteilen von besonderem Interesse. Dabei spielt die Selbstorganisation der Nanopartikel in 2D- und 3D-Strukturen eine entscheidende Rolle. In Hinblick auf die Produktion von z.B. Festplatten ist die Verwendung von ferromagnetischen, monodomänen Nanopartikeln als individuelle magnetische 1Bit-Informationseinheit ein vielversprechender Ansatz. Dabei müssen die Nanopartikel drei Voraussetzungen erfüllen: 1. ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur, 2. magnetische Entkopplung und 3. Anordnung in einem hoch geordneten zweidimensionalen Kristallgitter. Der Ferromagnetismus ist abhängig von der Partikelgröße und geht, für eine gegebene Temperatur, durch Reduzierung des Partikelvolumens in ein superparamagnetisches Verhalten über. Dabei rotiert das magnetische Moment der Partikel und der Einsatz in magnetischen Speichermedien ist nicht mehr möglich, da die Magnetisierung nicht in zwei definierten Richtungen einstellbar ist. Durch den Einsatz von Materialien mit hohen magnetokristallinen Anisotropieenergien kann das kritische Partikelvolumen, bei dem der Übergang vom Ferro- in den Superparamagnetismus eintritt, verringert werden. A. Terheiden verwendete FePt-Nanopartikel, die durch die Inertgaskondensation (siehe Kapitel 3.4.2) hergestellt worden sind, und erreichte eine Selbstorganisation der Partikel in einem zweidimensionalen Kristallgitter auf Phospholipid-Multischichten^[70]. Das Ziel dieser Arbeit ist die zweidimensionale Anordnung von FeCu- und FeCr-Nanopartikel in Anlehnung an die Ergebnisse hinsichtlich der Selbstorganisation von FePt-Nanopartikeln.

Phospholipide sind aus einer polaren Kopfgruppe und zwei unpolaren Kohlenwasserstoffketten aufgebaut und gehören somit zur Gruppe der amphiphilen Substanzen. Wegen des amphiphilen Charakters ordnen sich die Moleküle bevorzugt entlang einer Phasengrenze an. Durch geeignete Methoden können Phospholipid-Multischichten auf planaren Oberflächen abgeschieden werden. Werden Nanopartikel auf eine solche Phospholipidmembran aufgebracht, findet eine Umhüllung der Partikel statt. Aufgrund der lateralen Beweglichkeit, die vom Wasserhalt und von der Temperatur abhängig ist, stellt sich eine zweidimensionale Kristallgitterordnung ein. Die Relevanz der Partikelumhüllung besteht in der Verhinderung der Agglomeration der Partikel und in der Entkopplung der magnetischen Momente.

Die Herstellung einer hochsymmetrischen zweidimensionalen Kristallgitterordnung von Nanopartikeln kann durch die Verwendung eines Magnetfeldes, das senkrecht zur Schichtoberfläche orientiert ist, erreicht werden. Eine Möglichkeit die Anordnung der Nanopartikel zu fixieren ist die Alterung der Phospholipid-Multischichten, die mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie in Hinblick auf Topographie und mechanische Eigenschaften untersucht wird.

Bezüglich einer dreidimensionalen Anordnung von magnetischen Nanopartikeln können Emulsionen eine entscheidende Rolle spielen. Eine Emulsion ist ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz (Surfactant), die sich an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen aufhält. Dabei sind zwei verschiedene Strukturen von Emulsionen bekannt, die bikontinuierliche Struktur und die Tröpfchenstruktur. Bei der bikontinuierlichen Struktur handelt es sich um ein Netzwerk der dispergierten Phase emulgiert im Lösemittel, wobei die Emulsion durch das Surfactant stabilisiert wird. In der Tröpfchenstruktur ist die dispergierte Phase in kugelförmigen Kompartimenten verteilt und wird durch das Surfactant vom Lösemittel getrennt. Die Firma Kemira stellt eine Emulsion mit unbekannter Struktur her, die einen sehr geringen Wassergehalt und einen sehr hohen Ölanteil besitzt. Zur Charakterisierung der Struktur findet im Rahmen dieser Arbeit die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie mit gepulsten Feldgradienten (PFG-NMR) Anwendung. Mit dieser Methode kann auf sehr elegante Weise das Diffusionsverhalten jeder beliebigen Phase bestimmt werden. Neben der Struktur der Emulsion wird ihr Verhalten auf Verdünnung mit Wasser, die Reversibilität der Verdünnung und das Temperaturverhalten untersucht.

In Hinblick auf die dreidimensionale Organisation von magnetischen Magnetit-Nanopartikeln wird die Wechselwirkung mit den von Kemira hergestellten Emulsionen untersucht. Zu diesem Zweck muss zunächst die Struktur der Emulsionen nachgewiesen werden, um anschließend die Anordnung der Nanopartikel bestimmen zu können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Nanopartikel

Die britische Normierungsorganisation British Standards definiert ein Partikel, das in mindestens einer Dimension eine Länge von 100 *nm* oder weniger besitzt, als Nanopartikel, wobei auf eine zusätzliche Unterscheidung der physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel und des Bulk Mediums hingewiesen wird^[1]. Als Begründer der Nanotechnologie wird Richard Feynman gesehen, der 1959 einen richtungsweisenden Vortrag mit dem Titel „There's Plenty of Room at the Bottom“ am California Institute of Technology (Caltech) hielt^[2]. Aber erst mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops 1981 durch G. Binning und H. Rohrer machte die Nanotechnologie große Fortschritte^[3].

Nanopartikel zeichnen sich durch ihre größenspezifischen Eigenschaften aus, die sowohl von quantenmechanischen Effekten, als auch von dem großen Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen bestimmt werden. Bei einem Festkörper mit 10^{23} Atomen beträgt der Anteil der Oberflächenatome lediglich 10^{-7} , wohingegen bei einem kugelförmigen Partikel mit 8000 Atomen (das entspricht bei einer kubisch-flächenzentrierten (kfz) Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,4 \text{ nm}$ einer Partikelgröße von ca. 6 nm) rund 20% der Atome die Oberfläche besetzen. Durch Verringerung des Partikeldurchmessers, was eine Erhöhung des Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen zur Folge hat, werden elektrische, optische und magnetische Eigenschaften beeinflusst. Praktische Bedeutung besitzt dieses Verhältnis z.B. bei der Erhöhung der katalytischen Aktivität von metallischen Nanopartikeln^{[4][5]} und bei der gesteigerten Sensitivität in halbleitenden Gassensoren^{[6][7][8][9]}. Ferner kann eine Reduzierung der Schmelztemperatur von Nanopartikeln aufgrund der Relation beobachtet werden, da die Atome an der Oberfläche der Artikel eine geringere Bindungsenergie erfahren als die Volumenatome^{[10][11]}. Zudem findet man einen Übergang vom ferromagnetischen zum superparamagnetischen Verhalten, was auf eine Verringerung des Partikelvolumens mit abnehmender Partikelgröße zurückzuführen ist^{[12][13]}. Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1 - 3 *nm* werden durch quantenmechanische Effekte beeinflusst, was unter anderem zur Änderung der optischen und elektrischen Eigenschaften führt^{[14][15][16]}.

Das gesteigerte Interesse an Materialien im nanoskaligen Bereich ist in der großen Bandbreite ihrer Anwendungen zu sehen. So finden Nanopartikel unter anderem Einsatz in Gebieten wie der Halbleitertechnik, der Keramikindustrie, der Pharmazeutischen Industrie, der Aufreinigung von Trinkwasser, in Gassensoren, der Lebensmittelindustrie, der Computerindustrie und der Kosmetischen Industrie^[17].

Eigenschaften von Nanopartikel hängen aber nicht nur von ihrer Größe, sondern auch von dem verwendeten Material ab. So besitzen Nanopartikel aus Halbmetallen gegenüber solchen aus Metallen unter anderem ein verändertes optisches, magnetisches und elektrisches Verhalten^[18].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich metallische Nanopartikel verwendet. Aus diesem Grund sollen zunächst die einzelnen Nanopartikel vorgestellt und beschrieben werden.

2.1.1 FeCr-Nanopartikel

Eisen-Chrom-Legierungen zeigen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Temperatur und der Herstellungsmethode eine Vielfalt an strukturellen und magnetischen Phasen^{[19][20]}. Durch ihre besonderen mechanischen, antikorrosiven und widerstandsfähigen Eigenschaften sind sie nicht nur für die Grundlagenforschung von großem Interesse, sondern finden auch in der Technologie ein breites Anwendungsspektrum^[21]. So wird FeCr z.B. in festen oxidischen Brennstoffzellen als Verbindungsmaterial oder als Katalysator für die Wassergasgleichgewichtsreaktion eingesetzt, um das in den Brennstoffzellen produzierte Kohlenmonoxid zu entfernen^[22]. Nanopartikel aus Eisen und Chrom, synthetisiert in der Gasphase, zeigen bei Raumtemperatur eine Vielzahl an thermisch stabilen Phasen, und besitzen aufgrund ihrer geringen Größe eine gesteigerte Vielfalt an Eigenschaften, wodurch sich neue Möglichkeiten im Bereich der Anwendungen erschließen, wie z.B. der Medizin^[23].

M. Murugesan et al. synthetisierten amorphes, nanokristallines Material, bestehend aus FeCr, durch mechanische Zerkleinerung der elementaren Komponenten in einer Argonatmosphäre mit Hilfe von Stahlkügelchen^[24]. Bei einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_{0,31}\text{Cr}_{0,69}$ und einer Dauer von 100 Stunden wird so eine Größe von 3,4 nm erreicht. Nanopartikel

aus reinem Eisen und solche mit einem Chromgehalt bis zu 23,1%, die mit dieser Methode hergestellt werden, besitzen ferromagnetische Eigenschaften. Ab einem Chromanteil von 46,5% verschwinden die ferromagnetischen Eigenschaften und das Material weist paramagnetisches Verhalten auf. Y. I. Petrov et al. präparierten im Jahr 2002 FeCr-Nanopartikel mit Hilfe der Gasverdampfungstechnik^[23]. Zunächst wird die Legierung mit einer definierten Zusammensetzung über einen 10 kW Hochfrequenz-Generator bei einer Frequenz von 440 kHz und einer Induktionsspule hergestellt. Die Spule sorgt für das Schmelzen des Gemisches bei hohen Temperaturen und für das Schweben des geschmolzenen Tropfens in einer Argonatmosphäre. Eine homogene Durchmischung der Bestandteile wird durch einen Foucaultschen Strom sichergestellt. Der auf 2000 - 2500°C erhitzte Tropfen wird nach kurzer Zeit in einen Kupferbehälter fallen gelassen. Die Nanopartikel werden durch schnelle Verdampfung der zuvor im Vakuum entgasten Legierung unter Argonatmosphäre bei einem Druck von 3 Torr an einem spiralförmigen Wolframdraht hergestellt. Um eine Selbstentzündung der Partikel bei Luftkontakt zu vermeiden, werden sie an den Wänden eines rostfreien Behälters abgeschieden und für 12 Stunden bei einem Luftdruck von mehreren Torr gelagert. Die auf diese Weise hergestellten Nanopartikel besitzen eine passivierende Oxidschicht, die ein weiteres Behandeln des Pulvers erleichtert. Die Nanopartikel weisen, unabhängig vom Chromgehalt, durchschnittliche Größen von $27 \pm 2 \text{ nm}$ ^[23] und 13 nm ^[25] auf. So erhält man Kern-Hülle-Nanopartikel, wobei sowohl die Zusammensetzung des Kerns, als auch der Hülle durch den Chromanteil bestimmt werden. Nanopartikel mit 97% Eisen besitzen eine Hülle aus Eisenoxid. Sinkt der Eisenanteil, so mischt sich Chromoxid in die Hülle, und ab einem Chromgehalt von 83% setzt sich die Hülle ausschließlich aus Chromoxid zusammen. Der Kern besteht, je nach Zusammensetzung, aus reinem $\alpha\text{-FeCr}$ (im Fall eisenreicher Nanopartikel) oder aus einer Mischung von $\alpha\text{-FeCr}$ und $\sigma\text{-FeCr}$ (Abbildung 2-1). Dieser unterschiedliche Aufbau der Nanopartikel spiegelt sich auch in den magnetischen Eigenschaften wider. FeCr-Nanopartikel (< 47% Cr) weisen eine dominante ferromagnetische Phase auf, mit steigendem Chromanteil überwiegt die paramagnetische Phase^[25].

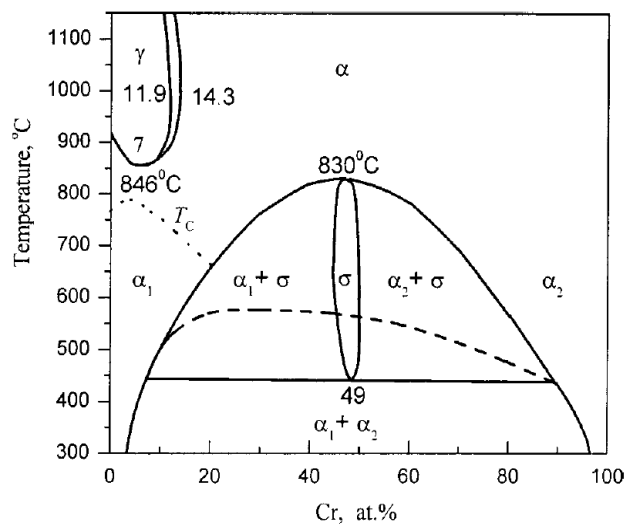


Abbildung 2-1: Phasendiagramm des FeCr-Systems^[23].

Eine weitere Herstellungsmethode zur Präparation von Nanopartikeln in der Gasphase ist der von S. Stappert et al.^{[26][27]} und B. Rellinghaus et al.^[28] beschriebene Kathodenzerstäubungsprozess (Sputtern) zur Synthese von Eisen-Platin. Dabei werden Primärpartikel aus einem Legierungstarget in der Nukleationskammer mit Hilfe einer DC-Magnetron-Sputterquelle bei einer Leistung von $P = 250 \text{ W}$ und einem Druck von $p = 0,5 \text{ mbar}$ in die Gasphase überführt. Als Legierungstarget und somit auch als Material für die Nanopartikel kann jedes beliebige Metall verwendet werden. In Kapitel 3.4.2 wird eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens vorgestellt.

2.1.2 FeCu-Nanopartikel

Die Legierungen der nicht mischbaren Elemente Eisen und Kupfer besitzen aufgrund ihrer positiven Mischungsenthalpie besonderes Interesse^[29]. Die Synthese metastabiler Phasen dieser Komponenten kann auf verschiedene Weisen realisiert werden. Mittels mechanischer Zerkleinerung der verwendeten pulverförmigen Elemente können $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ Legierungen mit einer Zusammensetzung von $10 \leq x \leq 95$ realisiert werden^[30]. Bei dieser Methode werden die zu legierenden, pulverförmigen Elemente in einer Mühle mit kleinen Stahlkügelchen zerkleinert. Im Anfangsstadium dieses Prozesses ist die Deformation innerhalb des Scherbandes lokalisiert. Durch weiteres Mahlen zerbricht das Kristallgitter innerhalb der Scherbanden zu nanometergroßen Strukturen, was letztendlich

zu statistisch orientiertem, nanokristallinem Pulver führt, wobei die Teilchen eine Größe von ca. 10 nm aufweisen^[31]. Die Teilchengröße hängt bei dieser Methode sowohl von der Zerkleinerungszeit^[31] als auch von dem Verhältnis von Eisen zu Kupfer^[32] ab.

U. Herr et al. präparierten nanokristallines Material aus Eisen und Kupfer durch Inertgas-Kondensation^[33]. Zu diesem Zweck werden die beiden Elemente in einer Helium-Atmosphäre bei 10 mbar separat thermisch verdampft. Durch Kollisionen mit dem Inertgas verlieren die Metallatome kinetische Energie und kondensieren als kleine Kristalle. Ein Konvektionsgasstrom befördert die Kristalle zu einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zylinder, auf dem sie in Form eines Pulvers abgeschieden werden. Bei diesem Verfahren werden nanokristalline Strukturen in einem Größenbereich von 6 - 20 nm gefunden.

Ein nasschemischer Syntheseweg über reverse Mizellen aus $\text{Fe}(\text{AOT})_2$ – $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ wurde von J. Tanori et al. vorgestellt^[34]. Die eisen- und kupferhaltigen Tenside werden über die Säure des 1,4-Di-2-ethylhexyl-sulfosuccinat (AOT) gewonnen^[35]. Versetzt man eine 0,1 molare mizellare $\text{Fe}(\text{AOT})_2$ - $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ -Isooktan Lösung unter Rühren mit einer wässrigen 0,2 molaren Natriumborhydridlösung gleichen Volumens, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der nachfolgend mit Isooktan und Aceton gewaschen wird. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung erhält man dabei Partikel mit einem Durchmesser von 6 - 15 nm.

Alternativ besteht die Möglichkeit, FeCu-Nanopartikel mittels Sputtern (siehe Kapitel 2.1.1) herzustellen.

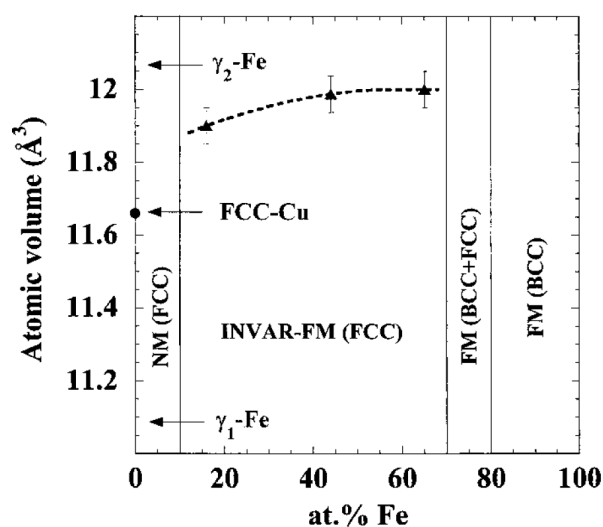


Abbildung 2-2: Magnetisches Phasen-Diagramm von Eisen-Kupfer. Auftragung des atomaren Volumens gegen die Eisenkonzentration^[37].

Für $x \geq 80$ besitzen FeCu-Legierungen eine einphasige, kubisch-raumzentrierte (krz), für $x \leq 60$ eine einphasige, kubisch-flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur. Bei einer Zusammensetzung von $60 \leq x \leq 80$ existieren diese beiden Strukturen nebeneinander.

Über die magnetischen Eigenschaften der FeCu-Legierung ist noch nicht sehr viel bekannt. P. Crespo et al. untersuchten die magnetischen Eigenschaften nach thermischer Behandlung der ferromagnetischen $\text{Fe}_{51}\text{Cu}_w$ -Legierung und fanden bei einer Temperierung auf 723 K eine Koerzitivfeldstärke von 600 Oe^[36]. P. Gorria et al. wiesen 2004 den Invar-Effekt bei FeCu-Legierungen nach. Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieses Effektes ist der kleine Wärmeausdehnungskoeffizient in einem definierten Temperaturbereich, wobei die thermische Expansion durch die Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion kompensiert wird^[37].

2.1.3 Magnetit-Nanopartikel

Fe_3O_4 oder Magnetit ist ein sehr gut charakterisiertes Material. Es kristallisiert in der inversen Spinell-Struktur, wobei 1/3 der Eisenionen (Fe^{3+} -Ionen) tetraedrisch und die restlichen 2/3 der Eisenionen (Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen) oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben sind^[38]. In der Hochtemperaturphase, oberhalb 120 K, kristallisieren die Oxidionen in der kubisch dichtesten Packung. Bedingt durch die verschiedenen Spezies an Eisenionen ist Magnetit ein sehr stark ferrimagnetisches Material.

Magnetit-Nanopartikel sind, bedingt durch ihre magnetischen und optischen Eigenschaften, von großem Interesse für wissenschaftliche Untersuchungen und technologische Applikationen. Daher wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Synthesewege für die Präparation dieses Oxids entwickelt.

Sun et al. formulierten 2002 eine Hochtemperaturreaktion bei der, in Gegenwart eines hochsiedenden Alkohols, Phenylether und oberflächenaktiver Substanzen, Fe(III)-acetylacetonat zu monodispersen Fe_3O_4 -Nanopartikeln reduziert wird^[39]. Mit dieser Methode ist es sogar möglich monodisperse Nanopartikel beliebiger Größe (z.B. 4 nm, 6 nm, 8 nm) zu synthetisieren^[40].

Die Synthese über Mikroemulsionen ist aufgrund ihrer engen Größenverteilungen eine sehr viel versprechende Methode für die Präparation von Nanopartikeln. H. S. Lee et al. solvatisierten Eisen(III)- und Eisen(II)chlorid in Wasser, versetzten es in einer n-Heptan-

Lösung mit 10% Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT) und emulgierten mittels Ultraschall. Eine zweite Mikroemulsion, bestehend aus Ammoniumhydroxid, AOT und n-Heptan, wurde auf die gleiche Weise präpariert. Die Magnetit-Nanopartikel entstehen, indem beide Mikroemulsionen miteinander vermischt werden^[41]. Dabei können die Eisensalze (z.B. FeSO_4), das Öl (z.B. Cyclohexan), das Tensid (z.B. Brij 97, Polyoxyethylen(9)-nonyl-phenylether) und die Base (z.B. NaOH) variiert werden^{[42][43]}.

Eine weitere Herstellungsmethode für Fe_3O_4 -Nanopartikel ist die sogenannte Hydrothermalsynthese. Dabei werden Eisensalze in Wasser oder einem anderen Lösemittel gelöst oder dispergiert und bei basischen Bedingungen in einem Druckbehälter unter ständigem Rotieren auf bis zu 300°C erhitzt^{[44][45]}.

Bereits 1938 beschrieb W. C. Elmore die Synthese von Magnetit, dabei werden FeCl_3 und FeCl_2 in Wasser gelöst und unter starkem Rühren langsam eine 2,5 molare Natriumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Der entstehende schwarze Rückstand wird filtriert und mit Wasser gewaschen^[46]. Diese Kopräzipitationsmethode wird noch heute, unter Zuhilfenahme einiger Optimierungen, verwendet. So wird der Niederschlag nicht mehr filtriert, sondern mittels Zentrifugation und anschließendem Dekantieren gereinigt^[47].

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nanopartikel werden nach der Vorschrift von Y. S. Kang et al. synthetisiert^[47]. Eine detaillierte Darstellung des Synthesewegs wird in Kapitel 3.6.1 gegeben.

Magnetit-Nanopartikel weisen zahlreiche magnetische Eigenschaften auf, die von großem Interesse für die verschiedensten Anwendungen sein könnten. Mit der Kopräzipitationsmethode synthetisierte Fe_3O_4 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 17 nm besitzen eine hohe kristalline Anisotropiekonstante von $1,3 \cdot 10^4\text{ J m}^{-3}$ ^[48]. G. F. Goya et al. beschrieben eine temperatur- und größenabhängige Koerzitivfeldstärke (H) und Sättigungsmagnetisierung (M_s). Mit steigender Partikelgröße nehmen sowohl die Werte für H als auch für M_s zu (z.B. für ein Partikel mit einer Größe von 4 nm bei 300 K ist $H = 12\text{ Oe}$ und $M_s = 31,8\text{ emu g}^{-1}$; für ein Partikel mit einer Größe von $47,7\text{ nm}$ bei 300 K ist $H = 156\text{ Oe}$ und $M_s = 65,4\text{ emu g}^{-1}$)^[49]. Abbildung 2-3 zeigt die Hysteresekurve von Magnetit-Nanopartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 9 nm , aufgenommen bei 303 K ^[50]. Der Form der Kurve kann entnommen werden, dass es sich bei den Nanopartikeln um superparamagnetische Partikel handelt.

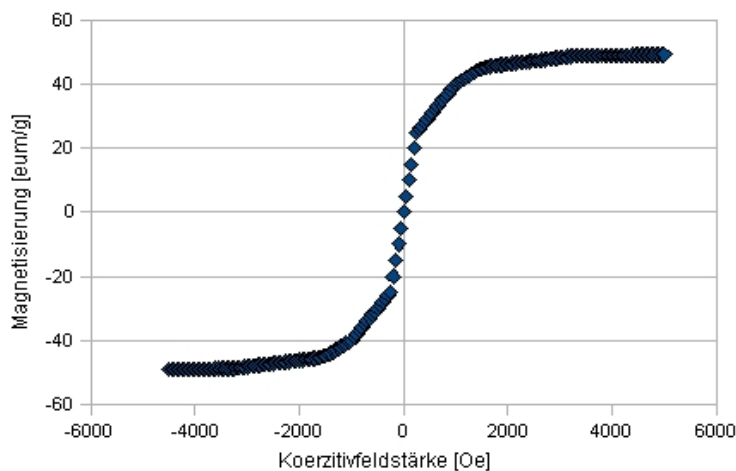


Abbildung 2-3: Hysteresekurve von Eisenoxid-Nanopartikeln. Auftragung der Magnetisierung gegen das angelegte Feld bei 303 K^[50].

2.2 Phospholipide

Phospholipide sind wesentlicher Bestandteil biologischer Membranen und aus diesem Grund Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Wegen ihres amphiphilen Charakters bilden sie im wässrigen Medium doppelschichtige Vesikel aus, die im Falle von großen unilamellaren Vesikeln thermodynamisch stabil sind. Im reinen Zustand stellen Phospholipide weiße wachsartige Substanzen dar, die sich an der Luft dunkel verfärben können oder an den mehrfach ungesättigten Fettsäurekomponenten durch den atmosphärischen Sauerstoff leicht Peroxo-Gruppen bilden können, was eine Polymerisation begünstigt.

Natürliche Phospholipide können in zwei vom Grundgerüst abgeleitete Gruppen unterteilt werden. Vom Alkohol Sphingosin abgeleitete Sphingophospholipide sind am ersten Kohlenstoffatom mit einem Phosphatrest verestert und eine Fettsäure ist über eine Amid-Bindung an das Lipid gebunden. Glycerin stellt den Grundbaustein der zweiten Gruppe dar, die Glycerophospholipide, die in dieser Arbeit verwendet werden. Das Glycerin ist an Position 3 mit einer Phosphorsäure verestert und fungiert aufgrund seiner Polarität als hydrophile Kopfgruppe. Die Positionen 1 und 2 sind mit Fettsäuren verestert und stellen somit den unpolaren hydrophoben Schwanz des Moleküls dar. Die Glycerophospholipide besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und können entweder als D-Glycerin-1-phosphat oder als L-Glycerin-3-phosphat bezeichnet werden. Deswegen basiert die Stereochemie der Glycerin-Derivate auf der stereospezifischen Nummerierung (sn) der Kohlenstoffatome.

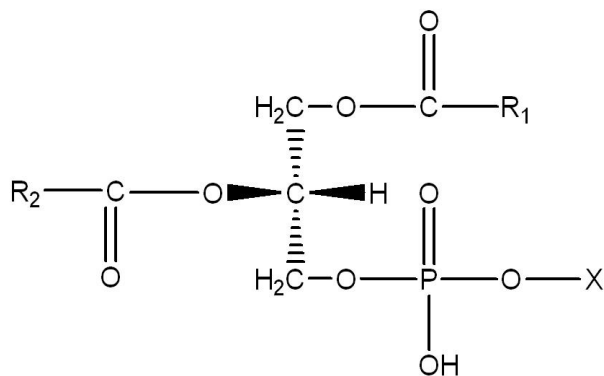


Abbildung 2-4: Allgemeine Strukturformel eines Glycerophospholipids. R_1 und R_2 stehen für gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, X steht für einen Alkohol, der mit der Phosphatgruppe verestert wird.

Durch die Variation der Fettsäuren R_1 und R_2 (Abbildung 2-4) und der veresterten Phosphatsäuregruppe ergibt sich die Vielfalt der Glycerophospholipide. Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lipide sind im Anhang Kapitel 8.1 mit Namen und Strukturformel aufgelistet.

2.2.1 Phasenverhalten von Phospholipid-Doppelschichten

Phospholipid-Schichten besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft des thermotropen Polymorphismus, nach dem sich in Abhängigkeit von der Temperatur strukturell verschiedene lamellare Phasen ausbilden können. Die unterschiedlichen thermodynamischen Phasen variieren in der mikroskopischen Anordnung der Moleküle innerhalb einer Doppelschicht (Abbildung 2-5).

Tardieu, Luzzate und Reman entwickelten eine Nomenklatur nach der die Großbuchstaben die weitreichende Ordnung des Lipidgitters beschreiben, wobei ein eindimensionales kristallines Gitter durch den Buchstaben L, ein zweidimensionales durch den Buchstaben P und ein 3-D Gitter durch den Buchstaben C gekennzeichnet wird. Durch die griechischen Indizes wird die Ordnung in den Lipidketten beschrieben^[51]. In einem eindimensionalen lamellaren Gitter sind die einzelnen Kopfgruppen der Lipide in einer Linie angeordnet, wohingegen in einem zweidimensionalen Gitter die Kopfgruppen abweichend von der Linie in eine zweite Dimension orientiert sein können und so z.B. die Ordnung der Zwischenphase P_β ausmachen. Das β weist hierbei auf eine teilweise geordnete Kette hin, während ein α eine Ordnung ähnlich der in einer Flüssigkeit indiziert.

Ein Apostroph kennzeichnet einen Kettenwinkel ungleich 0° bezogen auf die Membrannormale. Die Kennzeichnung der kristallinen Phase L_C ist im Rahmen der Nomenklatur von Tardieu et al. eigentlich widersprüchlich, weil der Großbuchstabe L ein eindimensionales Gitter verifiziert, während der Index c eine dreidimensionale Anordnung bezeichnet. Diese Diskrepanz begründet sich durch die Tatsache, dass bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass diese aus multilamellaren Schichten bekannte Struktur auch in unilamellaren Vesikeln existiert.

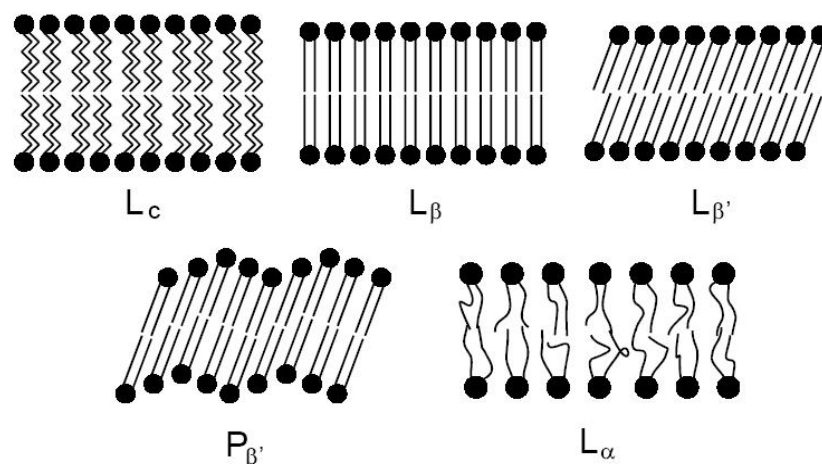


Abbildung 2-5: Strukturen der verschiedenen thermodynamischen Lipidphasen.

Ein Phasenübergang kann durch Variation der Temperatur, des pH-Wertes und der Ionenstärke des Lösemittels hervorgerufen werden. Der Hauptphasenübergang bei der charakteristischen Temperatur T_m kennzeichnet den Übergang der Zwischenphase ($P_{\beta'}$) in die flüssigkristalline L_α -Phase. Existiert diese Zwischenphase nicht, so bezeichnet der Hauptphasenübergang den Wechsel der gelförmigen $L_{\beta'}$ -Phase in die flüssigkristalline Phase. Als Vorumwandlung beschreibt man den Phasenübergang $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ mit der Phasenumwandlungstemperatur T_P . Die sogenannte Subumwandlung der kristallinen Phase (L_C) in die $L_{\beta'}$ -Phase findet bei der Temperatur T_S statt.

Kristalline Phase (L_C -Phase)

Die kristalline Phase ist im unteren Temperaturbereich thermodynamisch stabil. Der Übergang der Zwischen- und gelförmigen Phase in die L_C -Phase, und somit die Umorientierung der Ketten und polaren Kopfgruppen, kann bis zu einem Jahr dauern, da die Moleküle in der $L_{\beta'}$ - und $P_{\beta'}$ -Phase eine sehr geringe Fluidität und somit auch eine eingeschränkte Beweglichkeit in der Membran besitzen. Die Moleküle in der kristallinen

Phase zeichnen sich durch folgende Merkmale aus:

1. sie besitzen eine höhere Ordnung als die Moleküle in der L_β -Phase
2. alle Bindungen der unpolaren Ketten sind trans konfiguriert
3. im Vergleich zu den Ketten in den anderen Phasen beanspruchen sie die geringste Fläche
4. im Gegensatz zur gelförmigen Phase ist eine Torsion um die C-C-Bindung, sowie die Rotation der Cholin-Kopfgruppe, eingefroren.

Eine Temperaturerhöhung der kristallinen Phase führt in Abhängigkeit von der Kettenlänge zu einer Umwandlung in die gelförmige Phase oder zu einer direkten Umwandlung in die Zwischenphase bzw. in die flüssigkristalline Phase. Beim Abkühlen aus der flüssigkristallinen Phase bildet sich jedoch zunächst die L_β - und P_β -Phase, bevor sich nach einiger Zeit die kristalline Phase ausbildet. Die zuvor erwähnte Subumwandlung ist durch eine gehinderte Rotation der Kopfgruppe und eine Rotationschwingung der Ketten charakterisiert, wobei die Korrelationszeiten für die Kettenbewegung in der Größenordnung von 10^{-5} s liegen.

Gelförmige Phase ($L_{\beta/\beta}$ -Phase)

Im Gegensatz zur kristallinen Phase besitzt die gelförmige Phase, bezüglich der Orientierung der Phospholipidketten zueinander, eine gewisse Rotationsunordnung. Die Lipidketten sind in dieser Phase gänzlich gestreckt und liegen somit in einer *all-trans*-Konfiguration vor. Üblicherweise ordnen sich die unpolaren Ketten mit einem Kettenwinkel φ ungleich 0° bezogen auf die Membrannormale an, es existieren aber Lipide die sich bevorzugt in der L_β -Phase mit φ gleich 0° anordnen. Der Kettenwinkel ist abhängig von der Kopfgruppe, was sich in der Tatsache widerspiegelt, dass Lipide in der L_β -Phase im Vergleich zu denen in der L_β -Phase stärker hydratisierte Kopfgruppen besitzen. Bei Verringerung der Temperatur wechselt die Gitterstruktur der aliphatischen Ketten in der Nähe des Vorphasenübergangs von quasi-hexagonal zu orthorhombisch.

Die von einer Kette beanspruchte Fläche nimmt im Vergleich zur kristallinen Phase nur minimal zu. Die Rotationsbewegung der Lipidketten, die Korrelationszeiten von 10^{-5} - 10^{-7} s aufweisen, führt zu einer Rotationsunordnung bei der die Ketten hinsichtlich ihrer Orientierung zueinander nicht vollständig geordnet vorliegen.

Temperaturerhöhung eines Phospholipids in der gelförmigen Phase führt in Abhängigkeit

von der Kettenlänge zu einem Phasenübergang in die zackige P_{β} -Phase oder direkt in die flüssigkristalline L_{α} -Phase. Die Temperaturdifferenz zwischen Vorphasenübergang ($L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$) und Hauptphasenübergang ($P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$) von Phosphocholinlipiden mit gesättigten, aliphatischen Ketten ist abhängig von der Kettenlänge. So reduziert sich die Temperaturdifferenz kontinuierlich von $\Delta T = 12^{\circ}\text{C}$ bei DMPC (gesättigte C_{14} -Ketten als aliphatischer Rest) bis zu einem Verschmelzen der beiden Übergänge zu einem Übergang bei einer Kettenlänge von 24 Kohlenstoffatomen.

Zwischenphase (P_{β} -Phase)

Röntgenbeugungsexperimente bei einem kleinen Beobachtungswinkel und elektronenmikroskopische Aufnahmen an multilamellaren Schichten der P_{β} -Phase zeigen ein zweidimensionales Gitter. Die räumliche Anordnung der Zacken ändert sich in Abhängigkeit vom Wassergehalt und reicht bei Phosphocholinen von 164° bis 145° .

Liegen Lipidmoleküle in der Zwischenphase vor, finden Rotationsbewegungen sowohl der Lipidkette als auch der Kopfgruppe um die P-O-Bindung statt. Für die Rotation der Kopfgruppe muss eine Vergrößerung der Grenzfläche pro Molekül gewährleistet sein. Um diese Ausdehnung der Grenzfläche zu ermöglichen, aber gleichzeitig die hexagonale Packung der Ketten beizubehalten, verschiebt sich während des Phasenübergangs von $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ jedes Lipidmolekül entlang seiner Längsachse relativ zum nächsten Nachbarn. Daraus resultiert eine Serie von periodischen, quasilamellaren Membransegmenten, deren Oberfläche eine sägezahnartige Struktur aufweist. Die Umwandlungsenthalpie ist hierbei unabhängig von der Kettenlänge, zeigt aber eine Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Aktivität des Wasser. Bei Lipiden mit einem Wassergehalt kleiner 20 Gewichtsprozent findet kein Übergang von der gelförmigen Phase zur Zwischenphase statt, sondern eine direkte Umwandlung der gelförmigen in die flüssigkristalline Phase.

Flüssigkristalline Phase (L_{α} -Phase)

Die flüssigkristalline Phase ist besonders für die Biologie von Bedeutung, da sie im physiologisch relevanten Temperaturbereich thermodynamisch stabil ist. Aus diesem Grund ist sie die am gründlichsten untersuchte Phase.

Charakteristisch für die L_{α} -Phase ist die kurzreichweitige Ordnung der Ketten. Sie besitzt eine uniaxiale Symmetrie und zeichnet sich einerseits durch eine hohe Flexibilität der Kohlenstoffketten (gauche-Konformation) und andererseits durch eine hohe Beweglich-

keit der einzelnen Phospholipide innerhalb der Membranebene aus (lateral Diffusion). Bei der flüssigkristallinen Phase unterscheidet man die L_α - und die L_α' -Phase. Bei der L_α' -Phase tritt eine Biaxialität auf und unterscheidet sich daher von der L_α -Phase durch das Auftreten einer lateralen Orientierungsordnung.

Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten lässt sich eine hexagonale Gitterstruktur für diese Phase nachweisen und die Ketten liegen verstärkt in der gauche-Konformation vor. Die Ordnung innerhalb der unpolaren Bereiche der Multischichten verringert sich im Vergleich zur gelförmigen Phase um mehrere Größenordnungen und ist eher mit der Ordnung einer Flüssigkeit zu vergleichen, als mit der Gitteranordnung eines Kristalls. Da innerhalb der Ketten schnelle Rotationen auftreten können wird der Hauptphasenübergang ($P_\beta \rightarrow L_\alpha$) hauptsächlich von den Ketten bestimmt. Das Volumen pro Lipidmolekül ist in der L_α -Phase, im Vergleich zur gelförmigen Phase (P_β), stark vergrößert. Diese Volumenzunahme ist von der Kettenlänge abhängig und nimmt mit steigender Kettenlänge zu. Die Phasenumwandlungstemperaturen weisen für alle Lipide eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt auf. Sowohl für den Phasenübergang $L_\beta \rightarrow L_\alpha$ als auch für den Phasenübergang $L_\beta \rightarrow P_\beta$ sinken die Phasenumwandlungstemperaturen mit steigendem Wassergehalt.

2.2.2 Molekulardynamik von Phospholipid-Multischichten

In Doppelschichten organisierte Phospholipide zeigen verschiedene temperaturabhängige Bewegungen. In der gelförmigen Phase sind die Alkylketten in einer hexagonalen Ordnung stark eingebunden und die Bewegung der Ketten ist anisotrop und sehr eingeschränkt. Oberhalb des Hauptphasenübergangs sind die Alkylketten weniger strikt angeordnet und können schnellere Rotationsbewegungen ausüben. Es gibt zwei wichtige von Phospholipiden in Doppelschichten ausgeübte Bewegungen, die Lateraldiffusion innerhalb einer Ebene einer Schicht und die sogenannte Flip-Flop-Bewegung, bei der ein Molekül innerhalb einer Doppelschicht von der einen Monoschicht in die nächste Monoschicht wechselt (Abbildung 2-6).

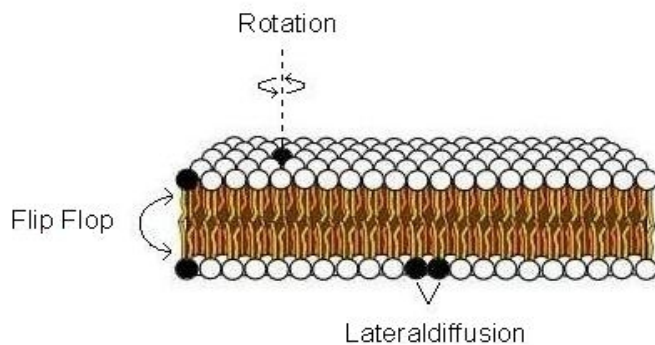


Abbildung 2-6: Bewegungsmöglichkeiten von Phospholipidmolekülen in Doppelschichten^[70].

Lateraldiffusion

Zu den Methoden zur Messung der Lateraldiffusion von Lipiden gehören Techniken wie die FRAP-Methode (**F**luorescence **R**ecovery **A**fter **P**hoto**b**leaching), die ESR- (**E**lektronens**p**in**r**esonanz) und die NMR-Spektroskopie (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance).

Die Diffusion von Lipidmolekülen kann mit Hilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes beschrieben werden:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{D \partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

wobei $c(x,t)$ die Konzentration der diffundierten Moleküle am Ort x zur Zeit t ist. Der Diffusionskoeffizient D hat die Einheit $(\text{Länge})^2/(\text{Zeit})$.

Die Geschwindigkeit der Lateraldiffusion von Phospholipiden in Doppelschichten ist in der flüssigkristallinen Phase wesentlich höher als in der gelförmigen Phase. Modelle zur Charakterisierung von Diffusionsvorgängen beschreiben die Abhängigkeit der Lateraldiffusion vom Grad der Ordnung innerhalb der Membranebene. Aufgrund der weitreichenden Ordnung innerhalb der Membranebene in der gelförmigen Phase resultiert für Lipide eine langsamere Diffusion, wohingegen die für die flüssigkristalline Phase typische Nahordnung eine schnellere Lateraldiffusion zur Folge hat.

Die Diffusion von Lipidmolekülen drückt sich entweder durch Austauschprozesse zwischen benachbarten Lipidmolekülen oder durch Migrationsprozesse entlang der Zwischengitterplätze bzw. freien Stellen in einer Lipid-Doppelschicht aus. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Wassergehalt zu, weil darin eine Vergrößerung der molekularen Fläche jedes einzelnen Moleküls innerhalb der Membran begründet ist. J. L. Rigaud et al. beschrieben für die laterale Diffusion von Fettsäuremolekülen ($\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$) in Lecithin-Membranen eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Kettenlänge des betrachteten Fettsäuremoleküls^[52]. Danach fällt der Diffusionskoeffizient von $0,47 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Methansäure ($n=0$) über $0,12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Butansäure ($n=3$) auf $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Octadecansäure ($n=17$) ab. Die schnellere Lateraldiffusion der kurzen Methansäure wird durch die Tatsache erklärt, dass die Moleküle hauptsächlich durch das wässrige Medium zwischen zwei benachbarten Lipid-Doppelschichten diffundieren. Im Fall von Alkyl-Ketten mit mehr als drei Methylengruppen ist das Molekül nicht mehr in der Lage sich durch die interlamellare Wasserschicht zu bewegen, stattdessen muss es entlang der Membranebene diffundieren. Die Bewegung der Fettsäuren ist hierbei eingeschränkt und die Moleküle diffundieren langsamer als solche, die unabhängig von der Ordnung der Lipidmembran sind.

Flip-Flop Bewegung von Lipidmolekülen in Doppelschichten

Bei der Flip-Flop-Bewegung müssen die polaren Lipidkopfgruppen durch die unpolaren Bereiche der Doppelschicht wandern, um an die entgegengesetzte Seite der Membran zu gelangen (Abbildung 2-6). Dazu sind meist beträchtliche Aktivierungsenergien aufzubringen.

Die wichtigste Methode zur Untersuchung der Bewegung von Molekülen zwischen zwei Hälften einer Doppelschicht ist die NMR-Spektroskopie an Vesikeln. Dabei werden selektiv sogenannte Markermoleküle in die äußere Monoschicht der Vesikel eingebaut und ihre Bewegung zwischen den Monoschichten beobachtet. Die Geschwindigkeiten für den Austausch können von einigen Minuten bis hin zu vielen Tagen reichen.

2.3 Emulsionen

Emulsionen bestehen aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, wobei eine der beiden Fluide in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz in der anderen Flüssigkeit dispergiert vorliegt. Emulsionströpfchen zeigen alle klassischen Eigenschaften eines metastabilen Kolloids, wie z.B. Brownsche Teilchenbewegung, reversible Phasenumwandlung und irreversible Umwandlungen, die zur Zerstörung der Tröpfchen führen. Die beiden Mechanismen, die zur Entmischung führen, sind die Ostwaldreifung, benannt nach ihrem Entdecker und späteren Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald, und die Koaleszenz. Die Ostwaldreifung beruht auf der Diffusion der dispergierten Phase, hervorgerufen durch den Laplace-Druckunterschied, der in kleinen Tropfen größer ist als in großen. Um diesen Druckunterschied auszugleichen, entsteht ein Teilchenstrom, durch den die großen Kompartimente auf Kosten der Kleinen wachsen. Bei dieser Art der Destruktion findet keine Zerstörung des Tröpfchenfilms statt, wohingegen bei der Koaleszenz der dünne Flüssigkeitsfilm zwischen zwei benachbarten Kugeln aufbricht. Dabei entsteht zunächst ein kleines Loch, welches weiter wächst und zu einem Verschmelzen zweier Tröpfchen führt. Die Lebensdauer einer Emulsion kann durch oberflächenaktive Substanzen deutlich erhöht werden, da diese die Grenzfläche der nicht mischbaren Flüssigkeiten bedecken und somit sowohl die Ostwaldreifung als auch die Koaleszenz hemmen. Folglich korreliert die Metastabilität einer Emulsion mit der Anwesenheit dieser oberflächenaktiven Substanzen.

Emulsionen finden, aufgrund ihrer Fähigkeit hydrophobe Substanzen in einer kontinuierlichen wässrigen Phase zu transportieren oder zu lösen, vielfältige Anwendung, wie z. B. in Farben, in der Papierbeschichtung, als Schmiermittel, in der Kosmetischen Industrie, in Nahrungsmitteln oder in der Pharmazeutischen Industrie. In Farben sind die Pigmente in Wasser dispergiert. Wird die Dispersion auf eine Wand aufgebracht, verdunstet die kontinuierliche wässrige Phase mit der Zeit und die Pigmente bleiben auf der Wand zurück.

Bei Emulsionen kann die Tropfen-Volumenfraktion von Null bis fast Eins reichen. Emulsionen mit einem Volumenanteil von kleiner 40% werden verdünnte Emulsionen genannt, während man bei einer Konzentration der dispergierten Phase von größer 40% von einer konzentrierten Emulsion spricht. Man bezeichnet diese Emulsionen auch häufig als Polyaphrons (hochkonzentrierte Fluid/Fluid-Dispersion), da sie dem strukturellen Aufbau eines Schaums sehr ähneln. Verdünnte und hochkonzentrierte Emulsionen

unterscheiden sich stark in ihren dynamischen und mechanischen Eigenschaften.

Geht man von einer dichtesten Packung monodisperser Kugeln aus, so ist der maximale Volumenanteil auf 74% begrenzt. Bedingt durch die Deformierbarkeit von flüssigkeitsgefüllten Tropfen können Emulsionen deutlich größere Volumenanteile aufnehmen. Emulsionen bestehen aus Flüssigkeiten mit den damit verbundenen Fließeigenschaften. Im Fall konzentrierter Emulsionen ist der Anteil der eingeschlossenen Phase so groß, dass die Emulsionströpfchen sich nicht mehr ohne Verformung anordnen können, wodurch sie zäh werden und sich wie viskoelastische Festkörper verhalten^[53].

Im Rahmen dieser Arbeit werden hochkonzentrierte Fluid/Fluid-Emulsionen verwendet. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf speziell auf diese Art der Emulsionen eingegangen.

2.3.1 Strukturen von konzentrierten Emulsionen

Bevor die Struktur der konzentrierten Emulsionen beschrieben wird, ist es sinnvoll auf verdünnte Emulsionen einzugehen. Diese bestehen nur zu einem sehr geringen Teil aus der dispergierten Phase. In Abhängigkeit von den Proportionen und den jeweiligen oberflächenaktiven Substanzen erhält man wasser- oder ölreiche Systeme. Diese können als Dispersionen, bestehend aus kleinen sphärischen Tröpfchen von Öl-in-Wasser (O)/W) oder Wasser-in-Öl (W/O), beschrieben werden.

Konzentrierte Emulsionen bestehen mindestens zu gleichen Teilen aus Öl und Wasser, wobei es auch möglich ist, dass die dispergierte Phase im Überschuss vorhanden ist. Bei den konzentrierten Emulsionen gibt es eine Vielzahl verschiedener Strukturen, die in drei Klassen unterteilt werden können.

Tröpfchen-Struktur

Ähnlich wie in verdünnten Systemen besteht die Dispersion aus definierten Tröpfchen, die durch einen Tensidfilm von der kontinuierlichen Phase getrennt sind. Dabei kann der Volumenanteil der dispergierten Phase, aufgrund der Flexibilität des Tensidfilms, deutlich mehr als 74% betragen, wobei die Kompartimente dann keine sphärische sondern eine polyedrische Form annehmen. In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Namen für diese hochkonzentrierten Emulsionen, wie z.B. „hoher Anteil innerer Phasen“-Emulsion (HIPRE

aus dem englischen „high internal phase ratio emulsion“), Gel-Emulsion, Hydrocarbon-Gel oder Polyaphron. Hierbei unterscheidet man die konventionellen konzentrierten Fluid/Fluid-Emulsionen in denen die dispergierte Öl-Phase von einer dünnen wässrigen kontinuierlichen Phase umschlossen wird, von den sehr instabilen Systemen, bei denen ein wässriger Kern von einer Schicht aus Öl eingehüllt wird, wobei diese Einheiten von einer wässrigen kontinuierlichen Schicht umgeben sind.

Ein sehr wichtiges Kriterium für die Entstehung von hochkonzentrierten Emulsionen ist die Anwesenheit eines Surfactants, das sehr schlecht in der dispergierten Phase löslich ist, da es sonst zu einer Inversion der Emulsion, von Öl-in-Wasser zu Wasser-in-Öl oder umgekehrt, kommen kann.

Die Herstellung von HIPREs kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Zum einen durch Zugabe der internen Phase zu einer Lösung, bestehend aus Surfactant und der externen Phase, unter Einwirkung konstanter Scherkräfte. Ein anderer Weg verläuft über die Zentrifugation einer verdünnten Emulsion. Wenn ein Zentrifugalfeld auf eine Emulsion einwirkt, verursacht diese Kraft eine Annäherung benachbarter Tröpfchen was zu einer Deformation von den sphärischen Kugeln hin zu Polyedern führt. Der Überschuss der externen kontinuierlichen Phase bildet eine separate Phase und kann entnommen werden.

Wie zuvor beschrieben beträgt das maximal eingenommene Volumen monodisperser, undeformierbarer und sphärischer Partikel 74%. Da der Volumenanteil der eingeschlossenen Phase einer hochkonzentrierten Emulsion aber über diesem Wert liegen kann, müssen die Kompartimente entweder polydispers oder nicht sphärisch und somit polyedrisch sein.

Berechnungen von Lissant et al. zufolge ordnen sich die monodispersen Tröpfchen einer hochkonzentrierten Emulsion in einer rhombisch-dodecahedralen Packung an, bei der der Volumenanteil der dispergierten Phase zwischen 74% und 94% liegt, wobei die Deformation von der Kugel hin zum Polyeder mit steigendem Volumenanteil zunimmt^[55]. Über einem Anteil von 94% erhält man eine Packung aus abgeschnittenen Oktaedern. Theoretische Kalkulationen zeigen, dass in diesem System ein polydisperses Arrangement bevorzugt ist^[56]. Die Form der dispergierten Tröpfchen wird experimentell mit dem Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen, indem eine konzentrierte Emulsion, bestehend aus dispergiertem Wasser umgeben von einem auf Styrol basierenden Harz, abgebildet wird. Bei einem hohen Anteil der internen Phase weisen die Tropfen polyedrische Form auf und erscheinen monodispers^[57]. Die rhombisch-dodecahedrale

Packung wird auch von anderen Autoren beobachtet und berechnet. Aber die von Lissant beschriebenen abgeschnittenen Oktaeder wurden von Princen et al. widerlegt^[58]. Ross et al. postulierten drei alternative geometrische Strukturen: pentagonal-dodecahedral, minimal-tetrakaidecahedral (zuerst vorgeschlagen von Lord Kelvin) und β -tetrakaidecahedral, wobei Letztere komplett raumfüllende Strukturen sind^{[59][60]} (vergleiche Abbildung 2-7).

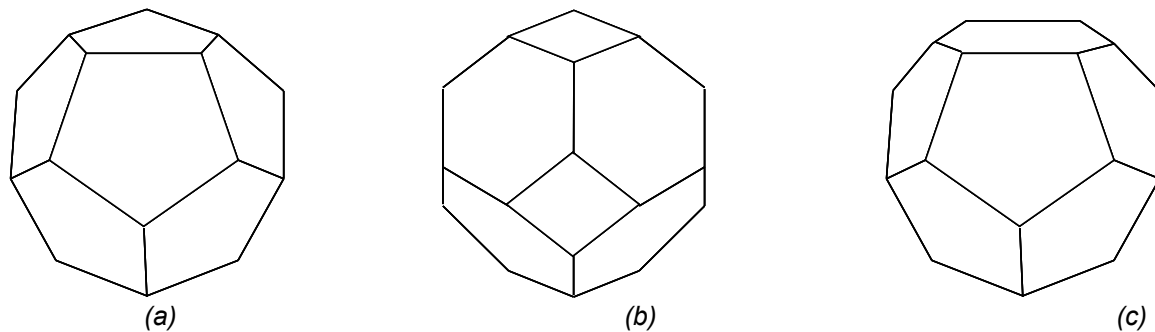


Abbildung 2-7: Strukturen der Tröpfchen in hoch konzentrierten Emulsionen; (a) pentagonal-dodecahedral, (b) minimal-tetrakaidecahedral, (c) β -tetrakaidecahedral.

Aufgrund der zusätzlichen Oberfläche von 4% ist die β -tetrakaidecahedrale Struktur weniger stabil und würde spontan in die von Kelvin postulierte Struktur übergehen. Trotzdem sind beide im Gegensatz zur pentagonalen-dodecahedralen Struktur in einem realen System nicht beobachtet worden. Der Grund dafür liegt in der dichtesten Packung von monodispersen Sphären, in der jede Kugel 12 nächste Nachbarn besitzt. In der tetrakaidecahedralen Packung besitzt jedoch jeder Polyeder 14 nächste Nachbarn und diese Umwandlung ist nach geometrischen Bedingungen nicht erlaubt. Die pentagonal-dodecahedrale Packung hingegen zeigt eine Koordinationszahl von 12. Daher herrscht bei der Transformation von sphärischen zu polyedrischen Schäumen die pentagonal-dodecahedrale Struktur vor. Um die Lücken in solch einem Arrangement zu füllen, müssen sich einige Einheiten anpassen, was zu einer polydispersen Anordnung führt. Princen et al. konnten experimentell eine Abhängigkeit des Grads der Monodispersität von der Dauer des Rührens nachweisen^[61]. Bei einem internen Volumenanteil von 88% wird eine statistische Polydispersitätsverteilung produziert, die durch Verlängerung der Rührdauer in eine mehr monodisperse Verteilung umgewandelt werden kann. Dies steht in Einklang mit einer Zunahme der Effizienz der Emulsifikation und somit mit einer Zunahme der totalen Grenzfläche und einer begleitenden Reduktion der Radien der größten sphärischen Tropfen. Das führt zu einer Verformung der sphärischen Tröpfchen. Folglich weisen Emulsionen, in denen ausreichend gute Scherkräfte wirken, eine relativ

monodisperse Tröpfchen-Verteilung auf, wohingegen Emulsionen, die nur schlecht durchmischt werden können, eine höhere Polydispersität zeigen.

Zwischenstruktur

Betrachtet man Tröpfchen einer verdünnten Emulsion und erhöht die Volumenfraktion der eingeschlossenen Phase, so beobachtet man oft Aggregations-Phänomene verknüpft mit einer Reorganisation des Grenzflächenfilms. Der Zwischenphase gehören alle Strukturen an, die als Aggregate von anhaftenden oder fusionierten Tröpfchen beschrieben werden können, was zu zylindrischen oder lamellaren Strukturen führen kann.

Bikontinuierliche Struktur

Die bikontinuierliche Struktur wurde erstmals von L. E. Scriven beschrieben und enthält danach keine definierten Tröpfchen, Kugeln oder Aggregate^[54]. Eine stetige Zugabe von Öl zu einer verdünnten Öl-in-Wasser Emulsion führt zu einem kontinuierlichen Übergang zu einer Wasser-in-Öl Emulsion. Bei äquivalenten Mengen an Wasser und Öl existiert eine bikontinuierliche Phase, die aus einem Netzwerk ineinander verflochtener wasserreicher und ölreicher Kanäle besteht, welche durch eine Monoschicht an Surfactant voneinander getrennt sind. In den Kanälen können sowohl Wasser als auch Öl frei diffundieren. Nachgewiesen werden konnte die bikontinuierliche Phase von M. Clausse et al. durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Transformation einer Wasser-in-Öl zu einer Öl-in-Wasser Emulsion^[62]. Notwendige Bedingung für die Transformation von einer Öl-in-Wasser Emulsion zu einer Wasser-in-Öl Emulsion oder umgekehrt stellt die Löslichkeit des Surfactants in beiden Flüssigkeiten dar.

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten wie diese bikontinuierliche Struktur aussehen kann. S. J. Chen et al. beschrieben diese Phase als miteinander verbundene Kabelkanäle^[63]. Dabei weisen die Kanäle keine geordnete Struktur auf, sondern befinden sich unregelmäßig in der anderen Phase verteilt (Abbildung 2-8).

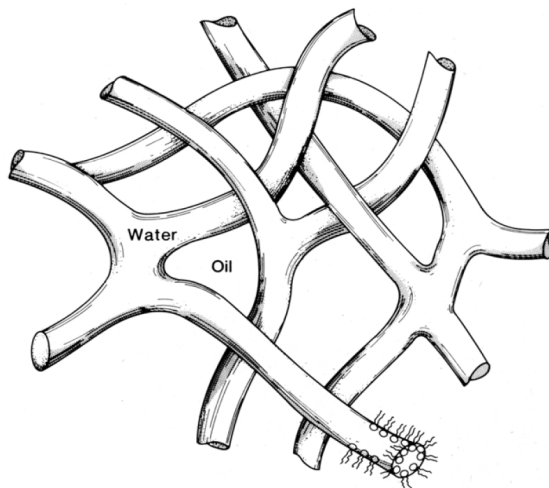


Abbildung 2-8: Struktur einer bikontinuierlichen Emulsion. Es besteht aus einem Wasser-Netzwerk in Öl^[63].

L. E. Scriven geht von einer kubisch-primitiven Anordnung diskreter Sphären aus, die sich erst zu abgeschnittenen Oktaedern verformen und dann fusionieren, wobei die kubisch-primitive Struktur beibehalten wird. In den verbundenen Polyedern kann das zuvor eingeschlossene Medium nun frei diffundieren und die kontinuierliche Phase bleibt durch diese Fusion auch weiterhin eine kontinuierliche Phase (Abbildung 2-9)^[54].

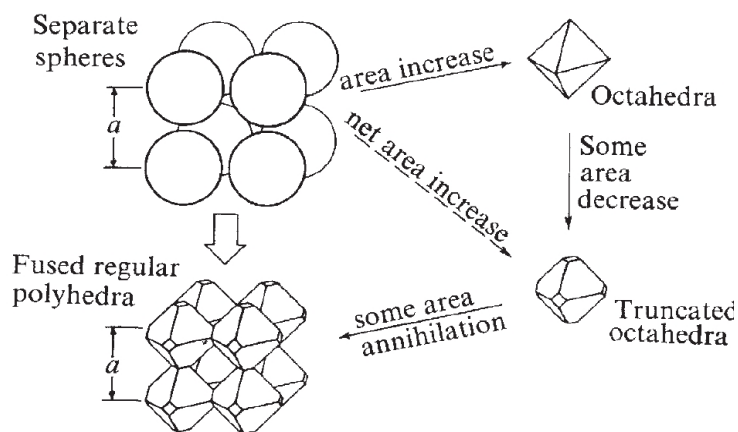


Abbildung 2-9: Entstehung einer bikontinuierlichen Struktur ausgehend von diskreten Sphären in einer kubischen Struktur^[54].

Neben dieser kubisch primitiven Struktur konnten P. Barois et al. mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung auch die kubisch-raumzentrierte (Raumgruppe $Im\bar{3}m$) und die primitiv-kubische Struktur (Raumgruppe $Pn\bar{3}m$) in einem ternären Surfactant-System, bestehend aus Cyclohexan, Wasser und Didodekyldimethylammoniumbromid (DDAB), nachweisen^[64].

2.4 Organisation von Nanopartikeln

Die Organisation von metallischen Nanopartikeln ist von großem Interesse. Aufgrund der größenspezifischen Eigenschaften dieser minimalisierten Materialien ziehen beispielsweise die Photo- oder Nanoelektronikindustrie, sowie die Hersteller von Speichermedien-systemen ihren Nutzen aus den Bemühungen der Produktion und der Erforschung von Nanopartikeln. Die Tatsache, dass sich die elektrischen Eigenschaften von Nanopartikeln drastisch mit ihrer Größe ändern, sobald eine gut definierte Größe unterschritten wird, macht sie zu sehr interessanten Kandidaten für z. B. Ein-Elektronen-Schalter oder Transistoren. Die Organisation der Nanopartikel in drei (3D), zwei (2D) oder einer (1D) Dimension ist unerlässlich, wenn spezifische Funktionen erreicht werden sollen.

2.4.1 Eindimensionale Anordnung

Template für die Organisation von Nanopartikeln in einer Richtung sind selten. Nanoporen sind geeignete Substrate, wenn sie mit Nanopartikeln so gefüllt werden können, dass das erhaltene Gemisch für die Forschung oder Anwendung verwendet werden kann. In diesem Zusammenhang spielt nanoporöses Aluminiumoxid eine wichtige Rolle, da es sehr leicht als dünner Film mit 10^9 bis 10^{11} Poren cm^{-2} hergestellt werden kann, die sich alle parallel zueinander durch die Membran ziehen. Diese Membranen werden durch anodische Oxidation einer Aluminium-Oberfläche in Gegenwart von wässrigen mehrbasigen Säuren hergestellt, wobei über die angelegte Spannung der Porendurchmesser reguliert und über die Zeit die Porenlänge variiert werden können. So können Poren zwischen 10 und 200 nm im Durchmesser und einer Länge von mehreren Mikrometern synthetisiert werden. Um eine Anreicherung der Nanopartikeln in den Poren zu erreichen, können z.B. Partikel aus einer Suspension durch Vakuuminduktion in die Poren befördert werden. Eine andere Möglichkeit ist die Zersetzung von Komplexen, die zuvor in den Nanoporen abgeschieden werden, die zur Bildung der Nanopartikeln führt. Diese Art der Template führt allerdings nach derzeitigem Stand der Wissenschaft noch nicht zu perfekt geordneten Drähten aus Nanopartikeln, die aber für die Untersuchung und Erforschung elektronischer Leitungsmechanismen zwingend notwendig sind. Eine weitere Art der Organisation von Nanopartikeln ist eine auf Benetzungsinstabilität basierende Methode, die beim Transfer von monomolekularen Schichten auf feste

Substrate auftreten kann. Langmuir-Blodgett Schichten von DPPC bilden auf Glimmer Muster aus parallelen hydrophilen Kanälen mit einem Durchmesser 200 - 300 nm, wenn sie mit einer Geschwindigkeit von 1 mm s^{-1} abgeschieden werden. In diesen Kanälen können Nanopartikel in einer Richtung eingelagert werden. Thiolstabilisierte Au₅₅-Cluster, gelöst in 1-Phenylloktan, können zum Füllen der Kanäle verwendet werden, wobei sich beim Entfernen des Lösemittels Aggregate bilden. P. G. de Gennes et al. postulieren 1970, dass kolloidale Partikel mit einem magnetischen Dipolmoment ihre magnetostatische Energie minimieren, indem sie sich zu flexiblen Ketten organisieren^[65]. Diese Anordnung ist bei Kolloiden mit superparamagnetischen Eigenschaften sogar in Abwesenheit eines Magnetfeldes möglich. K. Butter et al. machen *in situ* Beobachtungen von solchen linearen Ketten, bestehend aus Partikeln in einer Dispersion von Eisen-Nanopartikeln ohne ein äußeres Magnetfeld^[66]. Dabei kann ein eindeutiger Wechsel von einzelnen Partikeln mit einer Größe von 4 nm zu einem System, bestehend aus Ketten mit einer Partikelgröße von 12 nm beobachtet werden. Der Grund hierfür ist die starke Zunahme der dipolaren Wechselwirkungen mit steigendem Radius. In Anwesenheit eines externen Magnetfeldes orientieren sich die magnetischen Dipolmomente jedes Partikels entsprechend. Ist das Magnetfeld parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet, so entstehen kettenförmige Superstrukturen (Abbildung 2-10).

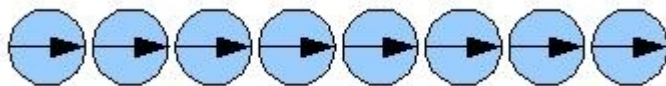


Abbildung 2-10: Kettenförmige Superstruktur magnetischer Nanopartikel in Anwesenheit eines parallel angelegten Magnetfeldes.

2.4.2 Zweidimensionale Anordnung

Die Formation von metallischen Nanopartikeln in zweidimensionalen Strukturen sorgt, aufgrund viel versprechender zukünftiger Anwendungen, für großes Interesse auf dem Gebiet der Wissenschaft. Die Erzeugung geordneter 2D-Strukturen metallischer Nanopartikel ist mit Hilfe verschiedener Techniken möglich, wie z. B. der Selbstorganisation aus Dispersionen, der Verwendung vorbereiteter Template oder geschriebener Strukturen mit speziellen Techniken.

Die Selbstorganisation von Nanopartikeln auf geeigneten Substraten ist der einfachste Weg um zweidimensionale Strukturen zu erhalten, wobei es einige Nachteile gibt, wie z.B. der sehr geringe Einfluss auf die Struktur und die Ausdehnung der Ordnung. Die Organisation von metallischen Nanopartikeln auf Oberflächen basiert sowohl auf der Anwesenheit identischer Bausteine und ihren anziehenden Kräften, als auch auf der Wechselwirkung zwischen Partikeln und Oberfläche. Wenn eine Dispersion von Nanopartikeln ein Substrat benetzt, wächst eine 2D-Struktur, und es entsteht eine Einfachschicht. Beim Wachstum der Substratbedeckung adsorbieren die Nanokristalle bevorzugt an Kanten und Knicken. Dadurch entstehen terrassenähnliche Strukturen die sich lateral ausbreiten. Ist die Bindung zwischen Substrat und Nanopartikel zu stark, ist die Beweglichkeit der Partikel eingeschränkt und behindert oder verhindert den Selbstorganisationsprozess. Sind die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Oberfläche zu gering, so bleiben die Nanopartikel aufgrund größerer Anziehungskräfte zum Lösemittel in der Lösung dispergiert und scheiden sich nicht auf der Oberfläche ab. Deshalb sind moderate Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Substratoberfläche von Vorteil.

M. Brust et al. schied erstmals 1995 Gold-Nanopartikel, hergestellt in einem zweiphasigen flüssig-flüssig-System und stabilisiert durch ein Dithiol, in einer 2D-Ordnung ab^[67]. Die in Lösung hergestellten, mit verschiedenen Stabilisatoren umhüllten Nanopartikel werden auf ein festes Substrat abgeschieden. Der Abstand zwischen den vernetzten Partikeln hängt von der Länge der Stabilisatoren ab. Spontane Selbstorganisation aus Suspensionen kann für kolloidale CoPt₃-Nanokristalle beobachtet werden, wenn sie durch vorsichtiges Verdampfen des Lösemittels auf ein festes Substrat gebracht werden^[68]. In Abhängigkeit von der Partikelgröße und den Verdampfungsbedingungen sind verschiedene selbstorganisierte Superstrukturen realisierbar. So beobachtet man eine hexagonale Ordnung der Partikel bei einer einfachen Belegung der Oberfläche (Abbildung 2-11 (a)). Wird die Oberflächenbedeckung mit Nanopartikeln dicker als eine Einfachschicht, dann nehmen die Partikel der zweiten Schicht die Positionen zwischen den Partikeln der ersten Schicht ein (Abbildung 2-11 (b), (c)). Die Nanopartikel der dritten Schicht nehmen Positionen ein, die typisch für eine kubisch dichteste Packung sind, wobei der Abstand zueinander, bedingt durch die Beschichtung mit 1-Adamantan-carbonsäure, jeweils 2,5 nm beträgt (Abbildung 2-11 (d), (e)). Abbildung 2-11 (f) zeigt ein TEM-Bild eines 3D-Gitters der CoPt₃-Nanopartikel in einer nahezu defektfreien, dreidimensionalen Struktur.

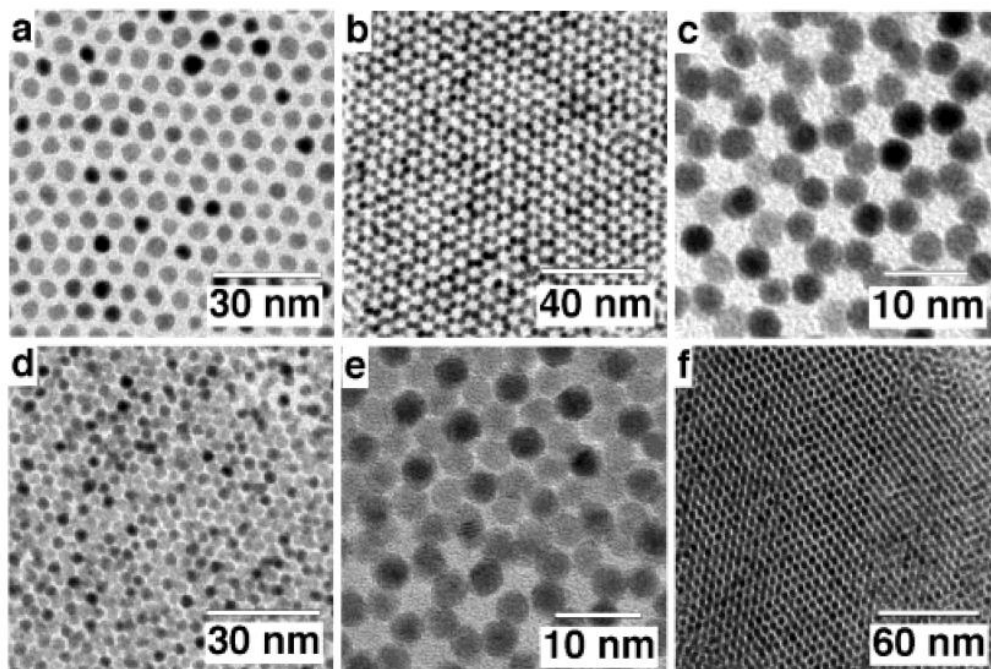


Abbildung 2-11: TEM-Aufnahme von CoPt₃-Nanopartikeln, (a) eine Monoschicht aus 4,8 nm Partikeln, (b) (c) einer Doppelschicht aus 3,6 nm und 4,0 nm Partikeln, (d) einer Dreifachschicht aus 3,6 nm Partikeln, (e) einer Dreifachschicht aus 4,0 nm Partikeln (HRTEM), (f) von mehr als fünf Schichten aus 4,5 nm Partikeln^[68].

Einen bemerkenswerten Fortschritt bei der Organisation von metallischen Nanopartikeln, um vorgeschriebene Strukturen zu bilden, wurde mit Hilfe von Mizellen gemacht. In Block-Copolymeren werden mizellare Strukturen als Nano-Reaktionsgefäße für die Präparation und Organisation der Nanopartikel eingesetzt. Unter Verwendung von Mizellen bestehend aus A-B-Diblock-Copolymeren lassen sich so z.B. dünne zusammenhängende Schichten mit definierter Struktur erzeugen. Poly(styrol)-block-(b)-poly(ethylenoxid) oder Poly(styrol)-(b)-poly(2-vinylpyridin) sind mögliche Diblock-Copolymere für die Darstellung geregelter Kompartimente, in denen metallische Nanopartikel hergestellt werden können. Ein typisches Beispiel ist die Herstellung und Formation von Gold-Nanopartikeln. Die beiden zuvor beschriebenen Diblock-Copolymere können dabei mit H₄AuCl₄ oder LiAuCl₄ eingesetzt werden. Die Tetrachloroaurate gelangen in das Innere der Mizellen und bilden dort thermodynamisch stabile Dispersionen. Durch Zugabe der Reduktionsmittel Hydrazin oder Natriumborhydrid wird das Goldsalz reduziert und bildet die Nanopartikel. Die Dispersion der präparierten Partikel kann durch die übergeordnete Struktur der Block-Copolymere kontrolliert werden. Unter diesen Bedingungen werden in einer Mizelle mehrere Nanopartikel generiert^[69]. Findet die Reduktion bei der Glasübergangstemperatur des Block-Copolymers statt, wird

ein Nanopartikel pro Mizelle gebildet. Über die Variation der Beladungsverhältnisse in den Mizellen und ihrer Größe können Partikel mit einem Durchmesser von 6, 4 oder 2,5 nm produziert werden. Zur Entfernung des Polymermaterials kann der zuvor auf Glimmer oder auf Glas aufgebraute mizellare Film für 20 Minuten mit einem Sauerstoff-Plasma bei 200 W bearbeitet werden. Bei dieser Methode bleiben die Nanopartikel fixiert auf der Oberfläche zurück.

A. Terheiden^[70] untersuchte die Selbstorganisation von FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase, thermophoretisch abgeschieden auf Phospholipid-Multischichten, hinsichtlich ihrer 2D-Ordnung. Bei Temperaturen oberhalb des Hauptphasenübergangs des jeweiligen Phospholipids und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, kann eine regelmäßige Anordnung mit einem definierten Abstand realisiert werden. Durch Verwendung eines, senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichteten, äußeren homogenen Magnetfeldes entsteht eine hochsymmetrische hexagonale Anordnung der Nanopartikel in einem zweidimensionalen Gitter, da sie, aufgrund ihrer magnetischen Polarisierung und den damit verbundenen rein abstoßenden Kräften, definierte Abstände zueinander einnehmen (Abbildung 2-12).

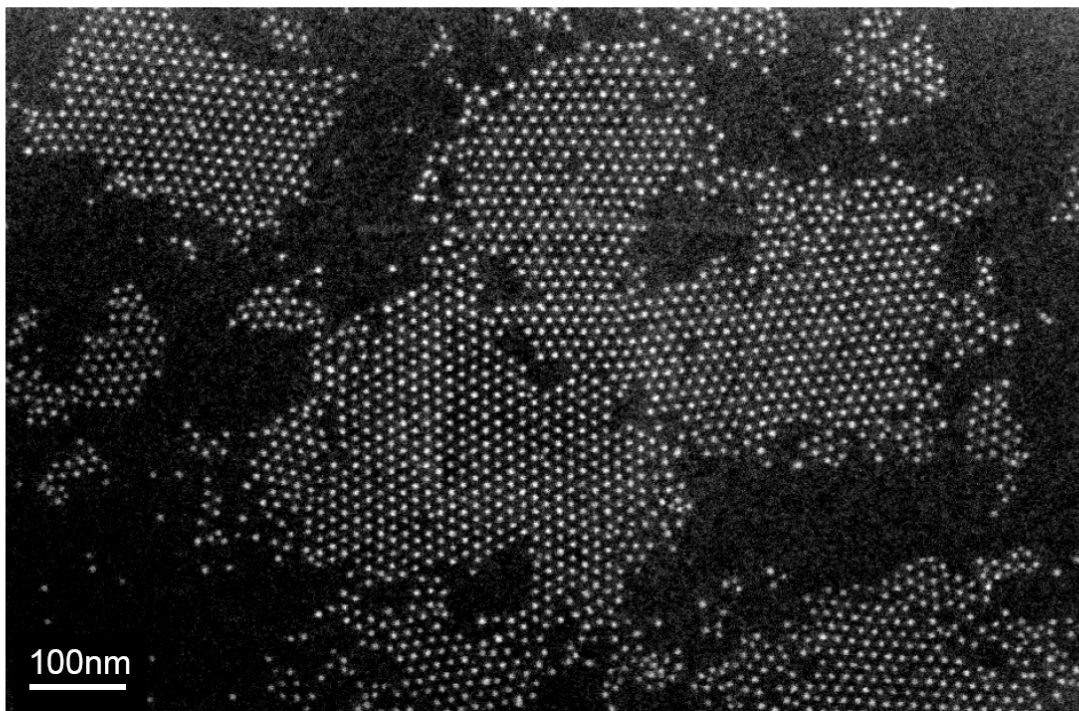


Abbildung 2-12: REM-Aufnahme einer 2D-Ordnung von FePt-Nanopartikel auf einer DOPC-Multischicht nach einer Behandlung in einem homogenen Magnetfeld mit 9 Tesla^[70].

2.4.3 Dreidimensionale Anordnung

Nanopartikel, die in einem dreidimensionalen Gitter angeordnet werden sollen, werden mit einer Hülle aus stabilisierenden Liganden umgeben, damit sie gegen Koaleszenz geschützt sind und in einem Lösemittel dispergiert werden können.

Selbstorganisation monodisperser Nanopartikel in dreidimensionale Strukturen kann durch Destabilisierung der kolloidalen Dispersion erreicht werden. 3D-Gitter, bestehend aus Nanopartikeln mit einer geringen Anzahl an Defektstellen und einer Fernordnung, können realisiert werden, wenn die Nanopartikel eine gewisse Mobilität besitzen und ausreichend Zeit zur Verfügung haben, um einen Gitterplatz mit der niedrigsten Energie zu finden. Die Verwendung eines hochsiedenden Lösemittels und dessen langsames Verdampfen kann bei Kobalt, Nickel und Magnetit zu geordneten Strukturen führen. Eine weitere Methode für die Destabilisierung einer kolloidalen Dispersion verläuft über den Einsatz eines Nicht-Lösemittels. Diese Vorgehensweise beinhaltet das langsame Diffundieren eines Nicht-Lösemittels in eine konzentrierte Lösung monodisperser Nanopartikel. Durch das Einbringen eines Nicht-Lösemittels findet eine Übersättigung der Suspension statt, und die kolloidalen Kristalle fallen aus. Befindet sich eine Pufferschicht zwischen Suspension und Nicht-Lösemittel, so verlangsamt sich die Diffusion und folglich auch die Übersättigung, so dass defektfreies Kristallwachstum stattfinden kann. Auf diese Weise können Kristalle aus monodispersen CdSe-, FePt-, und CoPt₃-Nanopartikeln gezüchtet werden.

Die Selbstorganisation magnetischer Nanopartikel kann durch ein externes Magnetfeld beeinträchtigt werden. Große externe Magnetfelder stören die Kristallisation von magnetischen Nanopartikeln und bilden glasähnliche Feststoffe, anstatt dreidimensionale Überstrukturen. CoPt₃-Nanokristalle fallen in Anwesenheit eines 0,5 T externen Magnetfeldes, das parallel zum Substrat verläuft, in äquidistanten Streifen aus. Diese periodischen Streifen bestehen aus dichtest gepackten CoPt₃-Nanopartikeln, die von Bereichen getrennt werden, in denen keine Nanopartikel abgeschieden sind. Befindet sich das Magnetfeld senkrecht zur Substratoberfläche, wird eine Selbstorganisation in zwei Dimensionen beobachtet.

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Phospholipid-Stammlösungen

Stammlösung: 10 mg mL⁻¹ DOPC in CHCl₃

Es werden 100 mg des Phospholipids DOPC ($c=25 \text{ mg mL}^{-1}$) in einen 10 mL Braunglas-
kolben überführt und mit Chloroform (Chromasolve) aufgefüllt. Die Lösung wird unter
Argonatmosphäre in einem Braunglasvial bei -20°C gelagert.

Stammlösung: 10 mg mL⁻¹ DOPA in CHCl₃

Zur Herstellung dieser Lösung werden 200 µL DOPA-Lösung ($c=25 \text{ mg mL}^{-1}$) in ein
Braunglasvial überführt und mit 300 µL Chloroform (Chromasolve) aufgefüllt. Die Lösung
wird unter Argonatmosphäre bei -20°C gelagert.

Stammlösung: 10 mg mL⁻¹ DOPE in CHCl₃

Es werden 200 µL der gelieferten DOPE-Lösung (25 mg mL^{-1}) in ein Braunglasvial
pipettiert und mit 300 µL Chloroform (Chromasolve) aufgefüllt. Die Lösung wird unter
Argonatmosphäre bei -20°C gelagert.

3.2 Vorbehandlung der Silizium-Wafer

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind aus Silizium gefertigte Wafer mit einer
Kantenlänge von 4 x 4 mm. Nach der Produktion der Wafer werden diese vom Hersteller
in einem speziellen Verfahren mit Hilfe geeigneter Chemikalien poliert. Dennoch kann die
Oberfläche durch Partikel oder Filme aus kondensierten organischen Dämpfen,
Schmierstoffen, Fetten oder Photolacken kontaminiert sein. Um eine optimale
Beschichtung der Silizium-Wafer mit Phospholipiden gewährleisten zu können, muss ihre
Oberfläche frei von jeglicher Verunreinigung sein. Daher werden die Wafer vor der
Beschichtung einer speziellen Reinigung unterzogen.

Reinigung der Silizium-Wafer

Alle in dieser Arbeit verwendeten Wafer werden auf die hier beschriebene Weise gereinigt. Zunächst werden sie mit in Aceton getränkten „Kimwipe“-Tüchern abgerieben und für zehn Minuten in einem Acetonbad mit Ultraschall behandelt. Anschließend werden die Wafer mit Isopropanol getränkten Tüchern abgerieben und zehn Minuten lang in Isopropanol mit Ultraschall beschallt. Dann wird jeder Wafer mit Chloroform vorgespült und anschließend zweimal für jeweils zehn Minuten in Chloroform in ein Ultraschallbad gelegt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Lösemittel nach den ersten zehn Minuten gewechselt wird. Im letzten Reinigungsschritt werden die Silizium-Wafer mit Methanol vorgespült und abermals für zweimal zehn Minuten in Methanol lagernd beschallt. Das Lösemittel wird nach zehn Minuten ausgetauscht. Die Wafer können für höchstens eine Woche in Methanol gelagert werden. Bevor sie für die Beschichtung verwendet werden können, müssen sie mit gefiltertem bi-distilliertem Wasser abgespült und in einem Stickstoffstrom getrocknet werden. Die so vorbehandelten Wafer werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als MeOH-Wafer bezeichnet.

3.3 Herstellung der Phospholipidschichten für die Charakterisierung mittels AFM

3.3.1 Herstellung der Multischichten

Für die Beschichtung der vorbehandelten Silizium-Wafer mit den Phospholipid-Lösungen wird das sogenannte Spin-Coating-Verfahren eingesetzt. Das Spin-Coating wird seit einigen Jahrzehnten zur Erzeugung von dünnen Filmen auf diversen Substraten verwendet. Ein typischer Prozess besteht aus der Auftragung einer definierten Menge einer flüssigen Probe zentrisch auf ein Substrat, der Rotation des Substrats und der anschließenden Trocknung des Films. Durch Zentrifugalkräfte verteilt sich die Flüssigkeit über das Substrat und bildet so einen dünnen Film auf der Oberfläche. Die Schichtdicke hängt von der Beschaffenheit der Lösung (Viskosität, Dampfdruck des Lösemittels, Massenanteil der Probe, Oberflächenspannung), von den Parametern des Rotationsprozesses (Rotationsgeschwindigkeit und -zeit, Rotationssequenz, Probenaufgabe) sowie von der Beschaffenheit der Substratoberfläche ab.

U. Mennicke und T. Salditt^[71] beschrieben als Erste die Herstellung von Phospholipid-Multischichten mit Hilfe der Rotationsbeschichtung. Sie pipettierten eine Lösung des Phospholipids in einem organischen Lösemittel, wie z.B. Chloroform oder 2-Propanol, zentrisch auf ein hydrophiles oder hydrophobes Silizium- oder Glas-Substrat. Daraufhin wurde das mit Phospholipid-Lösung benetzte Substrat auf Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 5000 *rpm* beschleunigt.

Für alle Phospholipid-Multischichten, die in dieser Arbeit Verwendung finden, werden 5 μL der entsprechenden Phospholipid-Stammlösung unter Zuhilfenahme eines Stativs zentrisch auf den Silizium-Wafer getropft. Dabei werden die Stammlösungen zuvor auf 20°C temperiert. Nach durchlaufenem Rotationsprogramm werden die beschichteten Wafer über Nacht im Exsikkator im Vakuum ($p=10^{-3}$ *mbar*) von letzten Lösemittelresten befreit.

Die Rotationsbeschichtungen werden mit dem Single-Wafer-Spin-Prozessor Polos MCD der Firma SPS-Europe, in Anlehnung an das von U. Mennicke^[71] veröffentlichte Verfahren, durchgeführt.

Waferbeschichtung mit DOPC

Zur Charakterisierung mittels AFM erfolgen die Waferbeschichtungen mit dem Phospholipid DOPC bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 *rpm* für 35 s bzw. 8000 *rpm* für 35 s. Die so beschichteten Wafer werden unter Atmosphärenbedingungen gelagert und 14 Tage lang jeden Tag mittels AFM, hinsichtlich der Topographie und den mechanischen Eigenschaften, untersucht.

Waferbeschichtung mit DOPA

Um den Wafer mit dem Phospholipid DOPA zu beschichten, wird eine Rotationsgeschwindigkeit von 3000 *rpm* für 35 s bzw. 8000 *rpm* für 35 s verwendet. Nach der Herstellung werden die Schichten unter Atmosphärenbedingungen gelagert und 14 Tage lang jeden Tag mit dem AFM charakterisiert.

Waferbeschichtung mit DOPE

Die Waferbeschichtung mit dem Phospholipid DOPE wird mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 *rpm* für 35 s bzw. 8000 *rpm* für 35 s durchgeführt. Beide

beschichteten Wafer werden unter Atmosphärenbedingungen gelagert und 14 Tage lang täglich mittels AFM auf Topographie und mechanische Eigenschaften hin untersucht.

3.3.2 Charakterisierung der Phospholipidschichten mittels AFM

Die AFM-Aufnahmen werden mit dem Rasterkraftmikroskop „Nanowizard AFM Standard Version“ der Firma JPK Instruments (Berlin) durchgeführt. Die topographischen Untersuchungen erfolgen im Intermittent Contact Mode mit einer NCH-Spitze der Firma Nanoworld. Es handelt sich um Siliziumspitzen mit einer Federkonstanten von 42 N m^{-1} , einer Resonanzfrequenz von 320 kHz und einem Spitzenradius von 8 nm . Die Topographieaufnahmen werden mit einer Scanrate von $1,0 \text{ Hz}$ gemacht.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften werden die mit dem AFM aufgenommen Kraft-Abstand-Kurven herangezogen. Dabei wird die Messspitze über dem zu bestimmenden Bereich positioniert und innerhalb von 20 Sekunden senkrecht in Richtung der Oberfläche abgesenkt und in der gleichen Zeit wieder heraufgefahren. Die Distanz, um die der Cantilever abgesenkt wird, wird mindestens so groß gewählt, dass die Spitze alle Multischichten durchdringt und bis auf den Silizium-Wafer trifft.

3.4 Herstellung der Phospholipidschichten und Belegung mit Nanopartikeln

3.4.1 Herstellung der Multischichten mittels Spin-Coating

Waferbeschichtung mit DOPC

Die Waferbeschichtung mit dem Phospholipid DOPC, für die anschließende Belegung mit Nanopartikeln, wird bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm für 35 s vorgenommen.

Waferbeschichtung mit DOPA

Um den Wafer mit dem Phospholipid DOPA zu beschichten, und anschließend mit Nanopartikeln zu belegen, wird eine Rotationsgeschwindigkeit von 5000 *rpm* für 35 s verwendet.

Waferbeschichtung mit DOPE

Die Waferbeschichtung mit dem Phospholipid DOPE, für die anschließende Belegung mit Nanopartikeln, wird bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 5000 *rpm* gemacht. Die Rotationszeit beträgt 35 Sekunden.

Alle präparierten Schichten werden im Exsikkator für 20 h evakuiert ($p=10^{-3}$ mbar), bevor sie mit Nanopartikeln belegt werden.

3.4.2 Herstellung der Nanopartikel

Die FeCu- und FeCr-Nanopartikel werden im Fachbereich Physik-Experimentalphysik der Universität Duisburg-Essen von Prof. Dr. M. Acet und Dipl. Physikerin A. Elsukova gefertigt. Die Partikel werden in einer Hochvakuumanlage hergestellt, die hauptsächlich aus einer Nukleationskammer, einer nachgeschalteten Sinterstrecke und einer darauffolgenden Depositionskammer besteht. Aufgabe der Nukleationskammer ist die Erzeugung der Primärpartikel durch Inertgaskondensation. Zu diesem Zweck werden Eisen- und Chrom- bzw. Kupferatome und -ionen im Vakuum ($p=0,5$ mbar) durch Gleichstrom-Sputtern bei einer Leistung von 250 W eines entsprechenden Legierungstargets in die Gasphase überführt, wobei eine Kühlung der Nukleationskammer auf eine Temperatur von etwa 80 K eine Übersättigung des Metaldampfes und somit eine homogene Nukleation der Primärpartikel in der Gasphase bewirkt. Die Partikel werden durch einen kontinuierlichen Argon/Helium-Gasstrom durch die Sinterstecke geleitet, in der sie thermisch gesintert werden. Die Sinterung ruft eine Strukturänderung der Primärpartikel in sphärische, mehr oder weniger monodisperse Nanopartikel hervor. Anschließend werden die Partikel auf temperierten Silizium-Wafern thermophoretisch abgeschieden. Alle in Kapitel 3.4.1 dargestellten Multischichten werden bei -10°C mit Nanopartikeln belegt und anschließend bestimmten Nachbehandlungen unterworfen, die im Folgenden beschrieben werden.

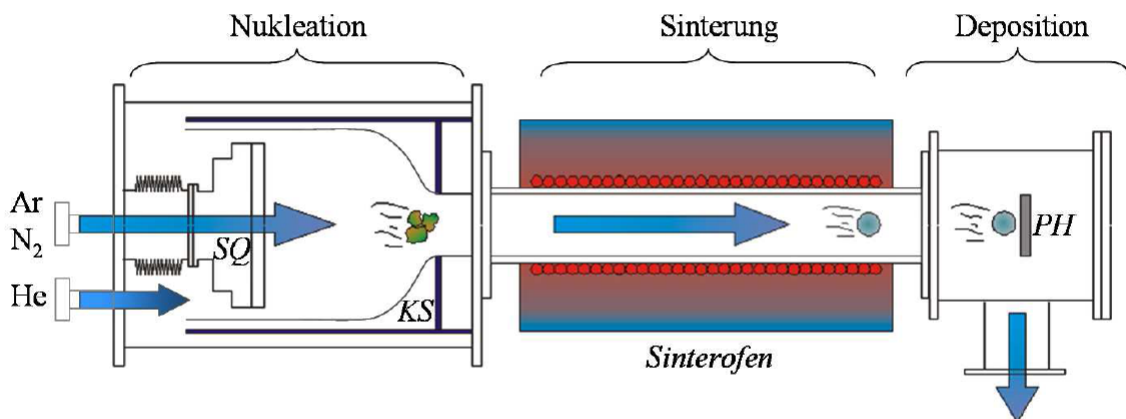


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Hochvakuumanlage bestehend aus Nukleationskammer, Sinterstrecke und Depositionskammer. Die Anlage setzt sich aus den folgenden Teilen zusammen: Sputterquelle (SQ), Kühltisch (KS), Dreizonenofen und Probenhalter (PH). Die blauen Pfeile zeigen die Flussrichtung des Gasgemisches in der Anlage.

Im Rahmen dieser Arbeit werden mit dieser Sputter-Anlage FeCu- und FeCr-Nanopartikel hergestellt.

FeCr-Nanopartikel

Mit einer FeCr-Legierung als Target werden zwei verschiedene Herstellungsmethoden gewählt, wobei jeweils eine Sintertemperatur von 800°C eingehalten wird. Dabei werden sowohl der Argon- bzw. Heliumfluss als auch die Sputter-Dauer variiert. Zum einen wird für 40 Minuten bei einem Argon- und Heliumfluss von jeweils 50 sccm gearbeitet, zum anderen wird für nur zehn Minuten bei einem Argonfluss von 33,3 sccm und einem Heliumfluss von 50 sccm gesputtert.

FeCu-Nanopartikel

Bei der Herstellung der FeCu-Nanopartikel werden ebenfalls zwei Methoden angewendet. Die erste Präparation arbeitet mit einem Argon- und Heliumfluss von jeweils 50 sccm und einem Druck von 1 mbar. Die Sputterdauer beträgt 30 Minuten bei einer Sintertemperatur von 1000°C. Die zweite Präparation findet bei einer Ofentemperatur von 1150°C und einer Sputterdauer von einer Stunde statt. Der Argon- und Heliumfluss betragen jeweils 50 sccm und der zusätzliche Stickstofffluss liegt bei 16 sccm. Der Druck in der Nukleationskammer wird auf 0,9 mbar eingestellt.

3.4.3 Nachbehandlung der Heteroschichten

Nach der thermophoretischen Abscheidung der FeCr- bzw. FeCu-Nanopartikel auf den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Phospholipid-Multischichten werden die sogenannten Heteroschichten unterschiedlichen Nachbehandlungen unterzogen. Die mit Nanopartikeln beladenen Multischichten aller Phospholipide werden im Fall von FeCr für 31 Tage bzw. für 25 Tage einem homogenen Magnetfeld (9 *Tesla*) ausgesetzt, das senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist. Das homogene Magnetfeld wird durch einen Kryomagneten eines NMR-Spektrometers 400 *Mhz* Avance der Firma Bruker erzeugt. Die Proben werden in den ersten 24 *h* auf 35°C temperiert und anschließend für 30 bzw. 24 Tage bei Raumtemperatur im Magnetfeld gelassen. Um den Einfluss des Magnetfeldes beurteilen zu können, werden mit Nanopartikeln belegte Multischichten als Vergleichsproben unter Abwesenheit eines Magnetfeldes für 24 Stunden bei 35°C temperiert. Zusätzlich werden Referenzproben von DOPC und DOPA mit FeCr-Nanopartikeln belegt, die keiner weiteren Nachbehandlung unterworfen werden.

Im Fall der Heteroschichten, bestehend aus FeCu-Nanopartikeln und den jeweiligen Phospholipid-Multischichten, werden die Schichten für 8 Tage einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt, wobei einmal eine Temperierung von 35°C für 24 *h* und zum anderen eine Temperierung von 35°C für 90 *min* veranlasst wird. Um den Einfluss des Magnetfeldes besser beurteilen zu können, werden mit Nanopartikeln beladene Multischichten aller Phospholipide einmal für 24 Stunden und einmal für 90 Minuten bei 35°C temperiert, wobei kein Magnetfeld anwesend ist. Zum Vergleich werden außerdem alle Schichten als Referenzprobe ohne jegliche Nachbehandlung untersucht.

Alle Proben werden im Anschluss an ihre Nachbehandlung bis zur Charakterisierung im Exsikkator gelagert.

3.4.4 Charakterisierung der Heteroschichten mittels REM

Die zuvor belegten Multischichten werden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: Scanning Electron Microscopy, SEM) LEO1530 der Firma LEO Electron Microscopy charakterisiert. Die REM-Aufnahmen werden mit einem Standard SE-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 10 *kV* gemacht.

3.5 Herstellung der Nanoemulsionen

Die Firma Kemira Oberhausen Technology Center liefert drei Stamm-Nanoemulsionen, die in dieser Arbeit charakterisiert werden und Verwendung finden. Tabelle 3-1 zeigt die Zusammensetzung der gelieferten Proben. Dabei ist zu beachten, dass sich die Nanoemulsionen entweder im verwendeten Öl oder in der Zusammensetzung des Surfactants unterscheiden. Zur Herstellung der Nanoemulsionen werden die Phasen A und B getrennt voneinander vorsichtig auf 65°C erhitzt und in einem NanoCon zu dem Gel verarbeitet. Die genaue Präparationsmethode zur Herstellung der Emulsionen ist aus patentrechtlichen Gründen nicht bekannt.

Tabelle 3-1: Zusammensetzung der von Kemira gelieferten Nanoemulsionen.

Bezeichnung der Nano-emulsion	Zusammensetzung Phase A		Zusammensetzung Phase B		
	Öl	Surfactant-mischung	Alkohol	Wasser	Surfactantmischung
SNM	Miglyol 812 N			Wasser	STE 20
CCT	Miglyol 812 N	Ceralution H	Pricerine 9091	Wasser	Brji 35 P Pharma, Ceralution F
DM	Abil 1000	Ceralution H	Pricerine 9091	Wasser	Brji 35 P Pharma, Ceralution F

Zusätzlich werden von der Firma Kemira von den Nanoemulsionen CCT und DM jeweils drei Verdünnungen hergestellt. Ausgehend von einem Wasseranteil von 6,08% für die Stamm-Nanoemulsionen CCT und DM wird der Wassergehalt auf 7,88%, 9,62% und 11,3% erhöht. Alle von der Firma Kemira gelieferten Proben werden mit der PFG-NMR untersucht.

Um die Nanoemulsionen auf ihre kinetische Stabilität hin zu überprüfen, wird ein Vergleich der Ergebnisse aus den PFG-NMR-Messungen direkt nach der Herstellung und nach einem Zeitraum von drei Monaten angestellt.

3.5.1 Nanoemulsion SNM

Wie in Tabelle 3-1 dargestellt, besteht diese Nanoemulsion aus dem Öl Miglyol 812 N (84,85%), Wasser (3,14%) und der Surfactant-Lösung STE 20 (12,01%). Zur Struktur- aufklärung wird neben der reinen Nanoemulsion eine Verdünnungsreihe hergestellt, wobei jede Lösung mit der PFG-NMR untersucht wird. Um den Einfluss der oberflächen- aktiven Substanz auf die Nanoemulsion beurteilen zu können, wird eine verdünnte Lösung schrittweise mit dem Surfactant versetzt.

3.5.1.1 Verdünnung der Nanoemulsion SNM

Für die Verdünnung der Nanoemulsion wird reines destilliertes Wasser verwendet. Somit findet keine chemische Veränderung der Nanoemulsion statt. Es werden insgesamt neun Verdünnungen angesetzt. Die Stammlösung besitzt einen Wasseranteil von 3,14% und wird schrittweise verdünnt. Die Stamm-Nanoemulsion wird vorgelegt und eine definierte Menge Wasser hinzugegeben. Die Zusammensetzung der jeweiligen Proben sind der nachfolgenden Tabelle 3-2 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Verdünnungsreihe der Nanoemulsion SNM mit den dazugehörigen Anteilen des Wassers, des Öls und des Surfactants.

Probenbezeichnung	Wasseranteil [%]	Surfactantanteil [%]	Ölanteil [%]
Stamm-Nanoemulsion (SNM)	3,14	12,01	84,85
Verdünnung 1 (SNM)	12,83	10,90	76,27
Verdünnung 2 (SNM)	22,51	9,62	67,87
Verdünnung 3 (SNM)	32,20	8,41	59,39
Verdünnung 4 (SNM)	41,88	7,24	50,88
Verdünnung 5 (SNM)	51,57	6,07	42,36
Verdünnung 6 (SNM)	61,26	4,78	33,96
Verdünnung 7 (SNM)	70,94	3,55	25,51
Verdünnung 8 (SNM)	80,63	2,36	17,01
Verdünnung 9 (SNM)	90,31	1,14	8,55

Nach der Zugabe des Wasser wird bei allen Proben mindestens drei Tage gewartet, bis sich das Wasser gleichmäßig in der Lösung verteilt hat. Bei den hoch viskosen Proben mit einem geringen Wasseranteil ($< 23\%$) wird mindestens sieben Tage gewartet, bevor die Lösungen mittels PFG-NMR untersucht werden. Die Proben bedürfen keiner besonderen Lagerung.

3.5.1.2 Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion SNM

Um den Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion zu untersuchen, werden schrittweise definierte Mengen Surfactant zu der Nanoemulsion hinzugegeben, und die jeweiligen Konzentrationsstufen mit der PFG-NMR untersucht. Dazu werden $500\ \mu\text{L}$ der Verdünnung 6 (siehe Tabelle 3-2) mit einem Wassergehalt von $61,26\%$ sukzessive mit dem Surfactant STE 20 versetzt. Um eine ideale Durchmischung der Probe zu gewährleisten, wird nach jeder Zugabe der Surfactant-Lösung mindestens drei Stunden gewartet, bevor die Charakterisierung mittels PFG-NMR erfolgt. In Tabelle 3-3 sind die jeweiligen Proben mit der entsprechenden Surfactantmenge aufgeführt.

Tabelle 3-3: Unterschiedliche Proben der Nanoemulsion SNM mit zusätzlichem Volumen des Surfactants.

Probenbezeichnung	Volumen der hinzugegebenen Surfactant-Lösung STE 20 [μL]
Verdünnung 6.1 (SNM)	5
Verdünnung 6.2 (SNM)	10
Verdünnung 6.3 (SNM)	20
Verdünnung 6.4 (SNM)	30
Verdünnung 6.5 (SNM)	40
Verdünnung 6.6 (SNM)	50
Verdünnung 6.7 (SNM)	75
Verdünnung 6.8 (SNM)	100
Verdünnung 6.9 (SNM)	150
Verdünnung 6.10 (SNM)	200

3.5.2 Nanoemulsion CCT

Die Stamm-Nanoemulsion CCT besteht aus dem Öl Miglyol 812 N (75,39%), Wasser (6,08%), dem Alkohol Pricerine 9091 und drei Surfactant-Mischungen (insgesamt 10,29%). Die Mischungen der oberflächenaktiven Substanzen setzt sich aus Brij 35 P, Ceralution F und Ceralution H zusammen. Die Firma Kemira liefert insgesamt vier Nanoemulsionen mit unterschiedlichen Wasseranteilen (Stamm-Nanoemulsion (CCT), Verdünnung 1, 2 und 3 (CCT) (Kemira)). Zur Strukturaufklärung wird neben den von Kemira gelieferten Nanoemulsionen eine Verdünnungsreihe hergestellt, und jede Probe mit der PFG-NMR untersucht. Zudem wird die Reversibilität des Verdünnungsvorgangs durch Aufkonzentrieren einer verdünnten Probe untersucht. Außerdem wird der Einfluss der Temperatur auf die Nanoemulsion analysiert.

3.5.2.1 Verdünnungsreihe der Nanoemulsion CCT

Zur Verdünnung der Nanoemulsion CCT wird die von Kemira hergestellte Probe mit einem Wassergehalt von 9,62% (Verdünnung 2 (CCT) (Kemira)) vorgelegt und mit einer definierten Menge Wasser verdünnt. Dabei werden, zusätzlich zu den Verdünnungen von Kemira, Lösungen mit einem Gesamtwasseranteil von 18,52%, 40,12%, 68,74% und 91,4% präpariert. Vor der Charakterisierung mittels PFG-NMR wird darauf geachtet, dass allen Lösungen mindestens drei Tage Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts und gleichmäßigen Verteilung des Wassers gegeben wird. Somit ergeben sich folgende, in Tabelle 3-4 dargestellten Lösungen mit den jeweiligen Wasser-, Öl- und Surfactant-anteilen.

Tabelle 3-4: Verdünnungsreihe der Nanoemulsion CCT mit den dazugehörigen Anteilen des Wassers, des Öls und des Surfactants.

Probenbezeichnung	Wasseranteil [%]	Surfactantanteil [%]	Ölanteil [%]
Stamm-Nanoemulsion (CCT)	6,08	10,29	75,39
Verdünnung 1 (CCT) (Kemira)	7,88	10,10	73,94
Verdünnung 2 (CCT) (Kemira)	9,62	9,91	72,55
Verdünnung 3 (CCT) (Kemira)	11,30	9,72	71,20
Verdünnung 4 (CCT)	18,52	8,93	65,41
Verdünnung 5 (CCT)	40,12	6,57	48,07
Verdünnung 6 (CCT)	68,74	3,43	25,09
Verdünnung 7 (CCT)	91,40	0,94	6,91
Verdünnung 8 (CCT)	91,80	0,90	6,57
Verdünnung 9 (CCT)	91,23	0,96	7,00
Verdünnung 10 (CCT)	90,94	0,99	7,23
Verdünnung 11 (CCT)	91,74	0,90	6,60
Verdünnung 12 (CCT)	91,68	0,91	6,64
Verdünnung 13 (CCT)	96,45	0,36	2,65
Verdünnung 14 (CCT)	90,70	1,03	7,50

Die Proben werden unter Atmosphärenbedingungen in einem Glasgefäß gelagert. Die Verdünnungen 8 bis 14 werden für das Aufkonzentrieren hergestellt.

3.5.2.2 Aufkonzentrieren der verdünnten Lösung

Zur weiteren Strukturaufklärung und Charakterisierung der Stamm-Nanoemulsion werden die zuvor untersuchten, verdünnten Lösungen mit verschiedenen Methoden aufkonzentriert, was bedeutet, dass dem System Wasser entzogen wird. Zu diesen Zweck werden die Gefriertrocknung und die Zentrifugation eingesetzt.

Gefriertrocknung

Mit der Gefriertrocknung kann aus einem System durch Druckminderung auf besonders schonende Weise Wasser entfernt werden, ohne es zusätzlich zu erwärmen.

Zum Aufkonzentrieren der verdünnten Nanoemulsionen wird in zwei Vorgehensweisen

unterschieden (Gefriertrocknung 1 und Gefriertrocknung 2). Zum einen wird eine Verdünnung hergestellt und diese schrittweise aufkonzentriert, um Lösungen mit verschiedenen Wassergehalten und somit Zusammensetzungen zu erhalten. Zum anderen werden verschiedene, verdünnte Lösungen hergestellt, die dem Vakuum ausgesetzt werden.

In jedem Fall wird eine definierte Menge der Nanoemulsion CCT in einen 250 mL Rundkolben eingewogen und mit einer definierten Menge Wasser verdünnt. Zur idealen Verteilung des Wasser im System wird der Probe mindestens 3 Tage unter Atmosphärenbedingungen Zeit gegeben, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Anschließend wird die Lösung mittels flüssigem Stickstoff schockgefroren und im gefrorenen Zustand dem Vakuum mit 0,5 mbar der Gefriertrocknung ausgesetzt. Bevor die Proben für die PFG-NMR entnommen werden, wird darauf geachtet, dass die Lösung Raumtemperatur hat.

– Gefriertrocknung 1:

Es wird eine Verdünnung mit einem Wasseranteil von 91,8% (Verdünnung 8 (CCT) Tabelle 3-4) hergestellt, schockgefroren und mit Hilfe der Gefriertrocknung bei einem Druck von 0,5 mbar schrittweise vom Wasser befreit. Zu diesem Zweck werden zu verschiedenen Zeitpunkten der Gefriertrocknung der Verdünnung 8 (CCT) Proben entnommen und mit der PFG-NMR untersucht. Nach der Entnahme der jeweiligen Probe wird die Lösung erneut schockgefroren und dem Vakuum ausgesetzt. So werden Lösungen mit einem Wassergehalt von 88,59%, 75,89%, 60,06%, 39,65% und 21,3% hergestellt.

– Gefriertrocknung 2:

Im Zuge der anderen Herangehensweise werden vier verdünnte Lösungen präpariert, schockgefroren und mit Hilfe eines Drucks von 0,5 mbar an der Gefriertrocknung behandelt. Dabei wird jede Probe lediglich einmal eingefroren und evakuiert. In Tabelle 3-5 sind die Wasseranteile vor und nach der Gefriertrocknung aufgelistet.

Tabelle 3-5: Wassergehalt vier verschiedener verdünnter Nanoemulsionen CCT vor und nach der Gefriertrocknung.

Wassergehalt vor der Gefriertrocknung	Wassergehalt nach der Gefriertrocknung
91,23%	89,14%
90,94%	76,28%
91,74%	68,83%
91,68%	43,73%

Vor der Entnahme der Proben wird darauf geachtet, dass die Lösungen Raumtemperatur haben.

Zentrifugation

Mit Hilfe einer Minizentrifuge wird eine zuvor verdünnte Lösung aufkonzentriert. Zu diesem Zweck wird die Verdünnung 1 (CCT) von Kemira vorgelegt und mit einer definierten Menge Wasser auf einen Wassergehalt von 96,45% verdünnt (Verdünnung 13 (CCT) Tabelle 3-4). Zur Einstellung des Gleichgewichts und somit zur gleichmäßigen Verteilung des Wassers wird 3 Tage lang gewartet. Anschließend wird die Lösung für 20 Minuten bei 13.000 *rpm* zentrifugiert. Dabei bildet sich eine hoch viskose, weiße Substanz an der Oberfläche, die mit der PFG-NMR untersucht wird. Eine zweite Lösung mit einem Wasseranteil von 90,7% wird hergestellt (Verdünnung 14 (CCT) Tabelle 3-4), und zweimal für je 30 Minuten bei 13.000 *rpm* zentrifugiert. Nach Ablauf der ersten 30 Minuten wird die klare Lösung unterhalb der weißen, viskosen Schicht mit einer Spritze abgenommen, und der obere Teil wird erneut für 30 Minuten zentrifugiert. Anschließend wird die leichte, viskose und weiße Substanz mit der PFG-NMR untersucht.

3.5.3 Nanoemulsion DM

Die Stamm-Nanoemulsion DM besteht aus dem Öl Abil 1000 (75,39%), Wasser (6,08%), dem Alkohol Pricerine 9091 und drei Surfactant-Mischungen (insgesamt 10,29%). Diese Mischungen setzen sich aus Brij 35 P, Ceralution F und Ceralution H zusammen. Die Firma Kemira liefert außerdem drei Nanoemulsionen mit unterschiedlichen Wasseranteilen. Zur Strukturaufklärung wird neben den von Kemira gelieferten Nanoemulsionen eine Verdünnungsreihe hergestellt, und jede der Proben mit der PFG-NMR untersucht. Zusätzlich wird die Reversibilität des Verdünnungsvorgangs durch Aufkonzentrieren einer verdünnten Probe überprüft.

3.5.3.1 Verdünnungsreihe der Nanoemulsion DM

In Analogie zu der Nanoemulsion CCT liefert die Firma Kemira vier Lösungen mit unterschiedlichem Wassergehalt, wobei dieses Mal ein Silikonöl verwendet wird. Diese

vier Verdünnungen besitzen 6,08% für die Stamm-Nanoemulsion (DM), 7,88%, 9,62% und 11,3% Wasser für die Verdünnungen 1, 2 und 3 (DM) (Kemira). Die Verdünnung 2 (DM) (Kemira), mit einem Wasseranteil von 9,62%, wird für die Verdünnung vorgelegt und eine definierte Menge Wasser hinzugegeben. Die dabei entstehenden Lösungen bestehen zu 18,38%, 39,68%, 69,14% und 91,78% aus Wasser (Verdünnungen 4-7 (DM) Tabelle 3-6). Bevor die Lösungen mit der PFG-NMR untersucht werden, wird darauf geachtet, dass sich das Wasser in der gesamten Probe gleichmäßig verteilt. Dafür wird ein Zeitraum von drei Tagen angesetzt. Tabelle 3-6 stellt die prozentualen Anteile der Bestandteile der Lösungen dar. Die Proben erfordern keine spezielle Lagerung.

Tabelle 3-6: Verdünnungsreihe der Nanoemulsion DM mit den dazugehörigen Anteilen des Wassers, des Öls und des Surfactants.

Probenbezeichnung	Wasseranteil [%]	Surfactantanteil [%]	Ölanteil [%]
Stamm-Nanoemulsion (DM)	6,08	10,29	75,39
Verdünnung 1 (DM) (Kemira)	7,88	10,10	73,94
Verdünnung 2 (DM) (Kemira)	9,62	9,91	72,55
Verdünnung 3 (DM) (Kemira)	11,30	9,72	71,20
Verdünnung 4 (DM)	18,38	8,95	65,51
Verdünnung 5 (DM)	39,68	6,61	48,42
Verdünnung 6 (DM)	69,14	3,38	24,77
Verdünnung 7 (DM)	91,78	0,90	6,60
Verdünnung 8 (DM)	91,68	0,91%	6,68%
Verdünnung 9 (DM)	91,59	0,92%	6,71%
Verdünnung 10 (DM)	91,59	0,92%	6,71%
Verdünnung 11 (DM)	91,34	0,94%	6,91%
Verdünnung 12 (DM)	91,99	0,87%	6,40%
Verdünnung 13 (DM)	91,75	0,90%	6,58%
Verdünnung 14 (DM)	95,09	0,54%	3,96%
Verdünnung 15 (DM)	90,5	1,04%	7,61%

Die Verdünnungen 8 bis 15 werden für das Aufkonzentrieren hergestellt.

3.5.3.2 Aufkonzentrieren der verdünnten Lösungen

Zur weiteren Strukturaufklärung und zur Überprüfung der Reversibilität des Verdünnungsvorgangs werden die Verdünnungen 8 bis 13 (DM) mit zwei Methoden aufkonzentriert. Dabei handelt es sich zum einen um die Gefriertrocknung, und zum anderen um die Zentrifugation.

Gefriertrocknung

Wie in Kapitel 3.5.2.2 beschrieben, werden zwei verschiedene Vorgehensweisen (Gefriertrocknung 1 und Gefriertrocknung 2) bei dem Aufkonzentrieren mit Hilfe der Gefriertrocknung angewendet. Dabei wird in dem einen Fall, von einer Verdünnung ausgehend, zu verschiedenen Zeitpunkten jeweils eine Probe entnommen und der restliche Teil der Lösung erneut dem Druck der Lyophilisation ausgesetzt. Die zweite Strategie geht von verschiedenen Verdünnungen aus, die jeweils nur einmal dem Vakuum ausgesetzt werden.

– Gefriertrocknung 1:

Es wird eine Lösung mit einem Wassergehalt von 91,68% (Verdünnung 8 (DM), Tabelle 3-6) hergestellt. Nach einer Stunde an der Gefriertrocknung wird eine Probe mit einem Wasseranteil von 87,13% entnommen und mit der PFG-NMR untersucht. Anschließend wird die Lösung wieder schockgefroren und für eine weitere Stunde der Lyophilisation ausgesetzt. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt. Dabei entstehen Proben mit folgenden Wasseranteilen: nach zwei Stunden an der Gefriertrocknung erhält man einen Anteil von 71,75%, nach einer weiteren Stunde 60,54%, nach vier Stunden 42,43% und nach insgesamt 6 Stunden einen Wassergehalt von 11,51%.

– Gefriertrocknung 2:

Es werden fünf Verdünnungen hergestellt. Jede Lösung wird einmal schockgefroren und an die Gefriertrocknungsanlage angeschlossen. Die Verdünnungen werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten wieder von der Anlage entfernt, um verschiedene Wasseranteile zu erhalten. Nachdem die einzelnen Proben wieder eine Temperatur von rund 20 °C erreicht haben, werden sie mit der PFG-NMR untersucht. Tabelle 3-7 stellt die einzelnen Wasseranteile vor und nach der Wasser-Sublimation dar.

Tabelle 3-7: Wassergehalt fünf verdünnter Nanoemulsionen DM vor und nach der Gefriertrocknung.

Wassergehalt vor der Gefriertrocknung	Wassergehalt nach der Gefriertrocknung
91,59%	88,66%
91,59%	75,94%
91,34%	56,99%
91,99%	51,82%
91,75%	28,38%

Zentrifugation

Gemäß Kapitel 3.5.3.1 werden zwei Verdünnungen mit unterschiedlichen Wasseranteilen hergestellt (Verdünnung 14 (DM) und Verdünnung 15 (DM), Tabelle 3-6). Verdünnung 14 (DM) mit einem Wassergehalt von 95,09% wird für 20 Minuten bei 13.000 *rpm* in einer Minizentrifuge rotiert. Dabei bildet sich am Boden der Zentrifugengefäße eine weiße, viskose Substanz, die mit der PFG-NMR untersucht wird. Verdünnung 15 (DM) mit einem Wassergehalt von 90,5%, wird anfangs für 30 Minuten bei 13.000 *rpm* rotiert. Nach Ablauf der Zeit wird der klare Überstand mit einer Spritze abgenommen, und die viskose Substanz wird erneut für 30 Minuten bei 13.000 *rpm* zentrifugiert. Der weiße, hoch viskose Unterstand wird mittels PFG-NMR untersucht.

3.5.4 Charakterisierung der Nanoemulsionen

3.5.4.1 NMR mit gepulsten Feldgradienten

Alle NMR-Experimente zur Charakterisierung der Nanoemulsionen, werden mit einem hochauflösenden Flüssigkeitsspektrometer Avance DRX 500 der Firma Bruker-BioSpin GmbH durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem BAFPA-40-Gradientenverstärker und einem Diff30-Probenkopf ausgestattet, der eine 5 mm ^1H -NMR-Spule enthält. Die maximale Gradientenstärke des Systems beträgt 12 T m⁻¹ bei einer Gradientenpulslänge von bis zu 5 ms. Die Gradientenspule wird zur Minimierung von Konvektionen in der Probe mit einer externen Kühlwasserversorgung gekühlt.

Diffusionsmessungen

Die Messungen werden mit einem für PFG-NMR-Experimente modifizierten Stimulated-Echo Pulsprogramm der Firma Bruker durchgeführt. Dabei werden die Parameter wie Echozeit τ_2 , Gradientenstabilisierungszeit τ_{stab} , Spoilergradientenstärke (50 Gauss cm^{-1}) und -länge (1 ms), Diffusionszeit Δ , Gradientenpulslänge δ und Gradientenstärke G den Gegebenheiten der Probe und der zu untersuchenden Komponente angepasst. Jede Diffusionsmessung wird mit 32 Gradientenschritten und 2×32 Scans pro Gradientenschritt durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wird die Probe auf eine Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ temperiert.

Für die Diffusionsmessungen werden jeweils mindestens $500 \mu\text{L}$ der entsprechenden Probe verwendet. Für das PFG-NMR-Experiment werden für jede Komponente mindestens acht verschiedene Diffusionszeiten Δ pro Probe bei konstanter Gradientenpulslänge δ eingestellt. Es ergeben sich Spektren mit einer Signalintensität I , die von der Gradientenstärke G abhängig ist. Abbildung 3-2 zeigt eine Auftragung der Signalintensität $[\ln(I/I_0)]$ gegen $[\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)]$, wobei γ für das gyromagnetische Verhältnis steht.

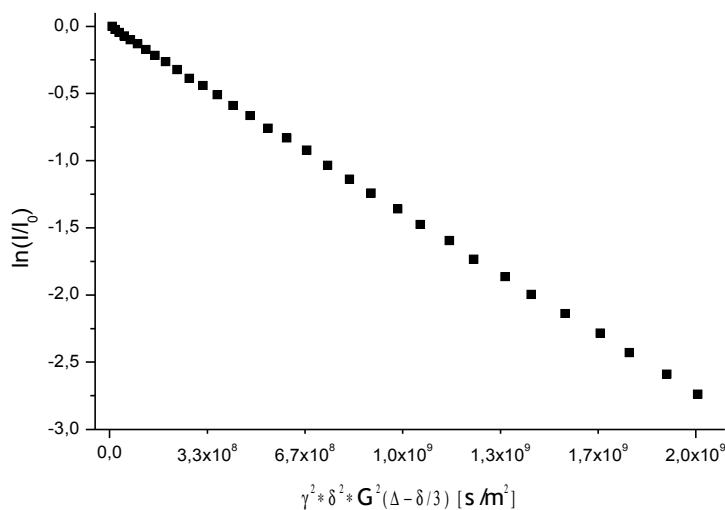


Abbildung 3-2: Auftragung des Echozerfalls einer Komponente mit einem Diffusionskoeffizienten.

Die Intensitäten der NMR Signale werden entweder durch Integration mit Hilfe der NMR-Software „X-WIN-NMR“ oder, falls die Signale verschiedener Moleküle überlagert sind, mit Hilfe einer Dekonvolution unter Verwendung des Programms Win-Fit der Firma Bruker ausgewertet.

Die Diffusionskoeffizienten D werden, mono-, bi- oder triexponentiell, für einen, zwei oder drei Komponenten, mit Hilfe des Programms Microcal Origin 6.0 über folgende Gleichung ausgewertet:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\gamma^2 \delta^2 G^2 D (\Delta - \delta/3)} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Dabei ergibt sich der Diffusionskoeffizient D im Diagramm des natürlichen Logarithmus von $[I/I_0]$ gegen $[\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)]$ aus der negativen Steigung.

1. Nanoemulsion SNM

Untersucht werden die Komponenten Öl, Wasser und Surfactant, aus denen sich die Emulsionen zusammensetzen. Die Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Bestandteilen der Nanoemulsion erfolgt in Kapitel 5.1.1. Die PFG-NMR-Parameter werden der jeweiligen Komponente angepasst.

Für das Öl wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-600 Gauss cm^{-1} in 32 Schritten variiert, die Gradientenpulslänge liegt bei 1,5 ms , die Diffusionszeiten betragen 10, 25, 50, 100, 200, 400, 600 und 800 ms und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen PFG-NMR-Experimenten für Öl bei 3,45 ms .

Bezüglich des Wassers wird für die Gradientenpulslänge ein Wert von 0,5 ms eingestellt, die Diffusionszeiten betragen 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 und 400 ms und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen PFG-NMR-Experimenten für Wasser bei 2,25 ms . Die eingestellten Werte für die maximale Gradientenstärke sind von der jeweils untersuchten Probe abhängig und sind in Tabelle 3-8 aufgeführt. Der Startwert beträgt jedesmal 10 Gauss cm^{-1} und wird in 32 äquidistanten Werten bis zum Endwert erhöht.

Tabelle 3-8: Auflistung der maximalen Gradientenstärke der PFG-NMR Experimente bezüglich des Wassers der dargestellten Nanoemulsionen SNM.

150 [Gauss/cm]	Verdünnung 3, Verdünnung 4, Verdünnung 5, Verdünnung 6, Verdünnung 6.1, Verdünnung 6.2, Verdünnung 6.3, Verdünnung 6.4, Verdünnung 6.5, Verdünnung 6.6, Verdünnung 6.7, Verdünnung 6.8, Verdünnung 6.9, Verdünnung 6.10, Verdünnung 7, Verdünnung 8, Verdünnung 9
250 [Gauss/cm]	Verdünnung 2
600 [Gauss/cm]	Stamm-Nanoemulsion, Verdünnung 1

Im Fall des Surfactants beträgt die Gradientenpulslänge 0,5 ms, die Diffusionszeiten liegen bei 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 und 400 ms und die Gradientenstabilisierungszeit wird bei allen PFG-NMR-Experimenten für den Surfactanten auf einen Wert von 2,25 ms gestellt. Die eingestellten Werte für die maximale Gradientenstärke sind von der jeweils untersuchten Probe abhängig und sind in Tabelle 3-9 aufgeführt. Der Startwert beträgt jedesmal 10 Gauss cm^{-1} und wird in 32 äquidistanten Werten bis zum Endwert erhöht.

Tabelle 3-9: Auflistung der maximalen Gradientenstärke der PFG-NMR Experimente bezüglich des Surfactants der dargestellten Nanoemulsionen SNM.

200 [Gauss/cm]	Verdünnung 3, Verdünnung 4, Verdünnung 5, Verdünnung 6, Verdünnung 6.1, Verdünnung 6.2, Verdünnung 6.3, Verdünnung 6.4, Verdünnung 6.5, Verdünnung 6.6, Verdünnung 6.7, Verdünnung 6.8, Verdünnung 6.9, Verdünnung 6.10, Verdünnung 7, Verdünnung 8, Verdünnung 9
250 [Gauss/cm]	Verdünnung 2
600 [Gauss/cm]	Stamm-Nanoemulsion, Verdünnung 1

Zur Überprüfung des Surfactanteinflusses wird nur die Diffusion des Surfactants ermittelt. Hierbei wird für die Verdünnung 6.10 mit einer zusätzlichen Surfactantmenge von 200 μL zusätzlich zum normalen Experiment auch mit einer Gradientenpulslänge von 1,5 ms und einer maximalen Gradientenstärke von 600 Gauss cm^{-1} gearbeitet.

Die Charakterisierung des reinen Öls einer drei Monate alten Probe erfolgt mit den folgenden Parametern, wobei nur die Diffusion des Öls beobachtet wird: die Gradientenpulslänge beträgt bei 1 ms und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen Experimenten für das freie Öl bei 2,25 ms. Die Gradientenstärke wird bei diesen Experimenten den Diffusionszeiten angepasst. Die Gradientenstärke beginnt immer mit einem Startwert von 10 Gauss cm^{-1} und wird gleichmäßig in 32 Schritten bis zum jeweiligen Endwert erhöht. Tabelle 3-10 zeigt die zugehörigen Wertepaare für die Diffusionszeit und die Gradientenstärke.

Tabelle 3-10: PFG-NMR-Parameter für die Bestimmung der Diffusion des freien Öls Miglyol einer drei Monate alten Probe der Nanoemulsion SNM.

Diffusionszeit [ms]	25	50	100	200	300	400	500	600
Maximale Gradientenstärke [Gauss/cm]	600	450	315	225	180	155	140	125

2. Nanoemulsion CCT

Bei der Nanoemulsion CCT wird neben den von Kemira gelieferten reinen Proben, den Verdünnungen und aufkonzentrierten Proben, auch der Einfluss der Temperatur auf das Diffusionsverhalten untersucht. Zu diesem Zweck wird die Verdünnung 2 (CCT) (Kemira) in ein NMR-Probengefäß gefüllt und in das Spektrometer gegeben. Die Temperierung erfolgt im Spektrometer und wird für die gesamte Messzeit aufrecht erhalten. Dabei werden zwei verschiedene Temperierungsmethoden angewendet. Zum einen erfolgt die Temperaturerhöhung über eine im Spektrometer integrierte Wasserkühlung. Dabei wird die Probe zuerst auf 30°C erhitzt, gemessen und anschließend auf 35°C erhitzt und erneut vermessen. Aufgrund der Empfindlichkeit der Wasserkühlung darf mit dieser Methode keine höhere Temperatur als 35°C eingestellt werden. Um die Reversibilität des Systems bei Temperaturänderungen zu untersuchen, wird die Probe nach der Messung bei 35°C zunächst auf 30°C gekühlt und vermessen und anschließend auf 25°C temperiert und erneut untersucht. Bei Änderungen der Temperatur wird mindestens zwei Stunden gewartet, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei der zweiten Temperierungsmethode bedient man sich eines Luftstroms, der die Probe auf die gewünschte Temperatur aufheizt. Hierbei wird die Probe einmal auf 61°C erhitzt, vermessen und anschließend in 10K-Schritten abgekühlt und jedesmal untersucht, wobei die geringste Temperatur 31°C beträgt.

Untersucht werden die Komponenten Öl, Wasser und Surfactant, aus denen sich die Emulsionen zusammensetzen. Die Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Bestandteilen der Nanoemulsion erfolgt in Kapitel 5.1.2. Die PFG-NMR Parameter werden der jeweiligen Komponente angepasst. Für das Öl wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10 – 600 Gauss cm^{-1} in 32 Schritten variiert, die Gradientenpulslänge liegt bei 1,5 ms , die Diffusionszeiten betragen 10, 25, 50, 100, 200, 400, 600 und 800 ms und die Gradientenstabilisierungszeit liegen bei allen PFG-NMR-Experimenten für Öl bei 3,45 ms .

Bezüglich des Wassers wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-400 Gauss cm^{-1} für die Verdünnung 4 (CCT), von 10–200 Gauss cm^{-1} für die Verdünnungen 5, 6, 7 (CCT) und alle Proben nach erfolgtem Aufkonzentrieren und für alle anderen Experimente wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-600 Gauss cm^{-1} in jeweils 32 Schritten eingestellt. Die Gradientenpulslänge liegt bei 0,5 ms , die Diffusionszeiten betragen 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 und 400 ms und die

Gradientenstabilisierungszeit liegt jeweils bei allen PFG-NMR-Experimenten für Wasser bei 2,25 *ms*.

Im Fall des Surfactants wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-600 *Gauss cm⁻¹* in 32 Schritten variiert, die Gradientenpulslänge liegt bei 0,75 *ms*, die Diffusionszeiten betragen 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 400 und 600 *ms* und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen PFG-NMR-Experimenten für den Surfactant bei 2,25 *ms*.

3. Nanoemulsion DM

Neben den von Kemira gelieferten Nanoemulsionen werden auch die Verdünnungen und die aufkonzentrierten Proben mit der NMR untersucht.

Die Nanoemulsionen bestehen aus drei Komponenten, dem Öl, dem Surfactant und Wasser. Die Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Bestandteilen der Nanoemulsion erfolgt in Kapitel 5.1.3. Die PFG-NMR-Parameter werden der jeweiligen Komponente angepasst.

Für das Öl wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-600 *Gauss cm⁻¹* in 32 Schritten variiert, die Gradientenpulslänge liegt bei 1,5 *ms*, die Diffusionszeiten betragen 10, 25, 50, 100, 200, 400, 600 und 800 *ms* und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen PFG-NMR-Experimenten für Öl bei 3,45 *ms*.

Bezüglich des Wassers wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-200 *Gauss cm⁻¹* in 32 Schritten eingestellt, die Gradientenpulslänge liegt bei 0,5 *ms*, die Diffusionszeiten betragen 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 und 400 *ms* und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen PFG-NMR-Experimenten für Wasser bei 2,25 *ms*.

Im Fall des Surfactants wird die Gradientenstärke in einem Bereich von 10-600 *Gauss cm⁻¹* in 32 Schritten variiert, die Gradientenpulslänge liegt bei 0,5 *ms*, die Diffusionszeiten betragen 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 400 und 600 *ms* und die Gradientenstabilisierungszeit liegt bei allen PFG-NMR-Experimenten für den Surfactant bei 2,25 *ms*.

3.5.4.2 Lichtmikroskopie

Die makroskopische Charakterisierung der von Kemira gelieferten Nanoemulsionen CCT und DM findet mit dem Lichtmikroskop Orthoplan der Firma Leitz mit dem Durchlichtverfahren (Hellfeld) statt. Dabei wird mit gekreuzten Polarisatoren gearbeitet.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Nanoemulsionen werden mit der Digitalkamera C5060 der Firma Olympus unter Verwendung eines zehnfach Okulars und der folgenden Objektive angefertigt:

Objektiv 10x / 0,3

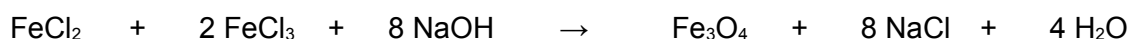
Objektiv 25x / 0,55

Objektiv 40x / 0,7

Mit dem Lichtmikroskop werden die Verdünnung 1 (CCT) mit einem Wassergehalt von 7,88% und eine Verdünnung mit einem Wassergehalt von 56,9% untersucht. Ebenso werden die Verdünnung 1 (DM) (Wasseranteil = 7,88%) und eine Verdünnung mit einem Wasseranteil von 57% charakterisiert. Die Proben werden auf einen zuvor mit Ethanol gereinigten Objektträger aufgebracht.

3.6 Herstellung der mit Nanopartikeln beladenen Nanoemulsionen

3.6.1 Herstellung der Magnetit-Nanopartikel



Die Herstellung der Magnetit-Nanopartikel findet in Anlehnung an die in der Literatur von Y. S. Kang beschriebenen Methode statt^[47]. In einem 250 mL Zwei-Hals-Rundkolben werden 125 mL einer 1,5 molaren Natriumhydroxid-Lösung vorgelegt und mit Hilfe eines KPG-Rührers kräftig gerührt. Es werden FeCl_3 (0,016 mol) und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,008 mol) in 0,4 mL konzentrierter Salzsäure und 12 mL bi-distilliertem, deoxygeniertem Wasser gelöst und in einen Tropftrichter gegeben. Das deoxygenierte Wasser erhält man, indem eine Stunde lang Stickstoff durch das Wasser geleitet wird. Die bräunliche Eisensalz-

Lösung wird unter kräftigem Rühren vorsichtig und langsam zur Natriumhydroxid-Lösung getropft. Anschließend wird die dabei entstehende schwarze Suspension für zwei Stunden weiter gerührt. Nach Ablauf der Zeit wird gewartet, bis sich ein schwarzer Niederschlag gebildet hat, und die überstehende klare Lösung wird mit einer Spritze abgenommen. Der verbleibende Feststoff wird mit deoxygeniertem Wasser gewaschen und anschließend fünf Minuten bei 4.000 *rpm* zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen und der Waschzyklus insgesamt viermal durchlaufen, wobei die Zentrifugationszeit des letzten Reinigungsschrittes auf 2,5 Stunden gesetzt wird. Der erhaltene Feststoff wird mit 300 *mL* einer 0,01 molaren Salzsäure-Lösung aufgenommen und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird die Lösung bei 4.000 *rpm* für zwei Stunden zentrifugiert. Der schwarze Überstand wird mit einer Spritze abgenommen. Der verbleibende Feststoff wird erneut mit der 0,01 molaren Salzsäure-Lösung versetzt und für zwei Stunden bei 4.000 *rpm* rotiert. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt, im Anschluss daran wird der Feststoff in deoxygeniertem Wasser gelagert.

3.6.2 Umsetzung der Nanopartikel mit Nanoemulsionen

3.6.2.1 Umsetzung von Magnetit mit der Nanoemulsion CCT

Die Umsetzung der Magnetit-Nanopartikel mit der Nanoemulsion CCT findet zum einen durch direkte Zugabe der Nanopartikel zu dem Nanogel statt, und zum zweiten nach zuvor erfolgter Verdünnung des Nanogels nach Kapitel 3.5.2.1. Dabei werden die beiden Dispersionen in verschiedenen Verhältnissen zueinander gemischt. Für die Charakterisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop wird das entstehende Gemisch auf einen nach Kapitel 3.2 gereinigten Silizium-Wafer aufgebracht und im Exsikkator bei einem Druck von 10^{-3} *mbar* vom Lösemittel befreit. Neben der Elektronenmikroskopie findet auch die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Gemische Anwendung.

3.6.2.2 Umsetzung von Magnetit mit der Nanoemulsion DM

Bevor die Fe_3O_4 -Nanopartikel mit der Nanoemulsion DM umgesetzt werden, wird das Nanogel gemäß Kapitel 3.5.3.1 verdünnt. Anschließend werden die beiden Dispersionen in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander vermischt. Die Gemische werden auf einen

nach Kapitel 3.2 gereinigten Wafer gegeben und im Vakuum-Exsikkator ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet und mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

3.6.3 Charakterisierung der mit Nanopartikeln beladenen Nanoemulsionen

3.6.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die eingetrockneten Gemische aus Nanopartikeln und Nanoemulsion werden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: Scanning Electron Microscopy, SEM) LEO1530 der Firma LEO Electron Microscopy charakterisiert. Die REM-Aufnahmen werden mit einem Standard SE-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV bzw. 10 kV gemacht.

3.6.3.2 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Die NMR-Messungen werden mit einem Avance 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker-BioSpin GmbH durchgeführt. Ausstattungsmerkmale sind unter anderem die aktive Abschirmung zur Unterdrückung von induzierten Wirbelströmen, Wasserkühlung und austauschbare RF-Einsätze für verschiedene Kerne.

Die ^1H -NMR Spektren werden mit einem Recycle Delay von 5 s und 32 Scans ausgeführt. Bei den ^{13}C -NMR Spektren wird ein Recycle Delay von 6 s und 10.000 Scans verwendet.

3.7 Chemikalien

2-Propanol, p. A.	KMF Optichem
Aceton, p. A.	KMF Optichem
DOPA Natriumsalz, Chloroformlösung	Avanti Lipids
DOPC, Chloroformlösung	Avanti Lipids
DOPE, Chloroformlösung	Avanti Lipids
Eisen(III)chlorid, p. A.	Merck
Eisen(II)chlorid tetrahydrat, p. A.	Riedel-de Häen
Methanol, p. A.	Riedel-de Häen
Natriumhydroxid	Merck
Salzsäure, konzentriert mindestens 37%, p. A.	Riedel-de Häen
Trichlormethan, p. A.	J. T. Baker
Trichlormethan, Chromasolve	Riedel-de Häen
Wasser, Bi-destilliert	Bei der zweiten Destillation wird das Wasser aus einem Kaliumpermanganatsumpf destilliert.

4 Zweidimensionale Selbstorganisation von Nanopartikeln

4.1 Homogene Phospholipidschichten

Damit eine möglichst flächendeckende Selbstorganisation der Nanopartikel realisiert werden kann, sollten die Phospholipid-Multischichten eine sehr glatte und homogene Schicht bilden. Für eine optimale Diffusion der Nanopartikel auf der Phospholipidschicht ist eine defektfreie Oberfläche besonders wichtig. Enthält sie Kanten, Stufen oder Löcher, ist die Beweglichkeit der Partikel eingeschränkt, und eine Selbstorganisation erschwert. Interessante Arbeiten zu der Präparation und Charakterisierung von homogenen, defektfreien Phospholipid-Multischichten finden sich in der Dissertation von A. Terheiden^[70]. Dort wird unter anderem der Einfluss der Substratoberfläche, des verwendeten Phospholipids, des Lösemittels und der Herstellungsmethode diskutiert. Die Multischichten der Phospholipide DOPA und DOPE, hergestellt mit der sogenannten Rotationsbeschichtung, zeigen eine geschlossene defektfreie Oberfläche, die über mehrere Tage stabil zu sein scheint. Dabei sind unter dem Lichtmikroskop keine Defektstellen zu sehen und erst unter dem AFM können einige Stufen nachgewiesen werden. Aus diesem Grund werden diese beiden Phospholipide in dieser Arbeit verwendet. Das Phosphatidylcholin DOPC, besitzt den gleichen hydrophoben Bereich wie die Phospholipide DOPA und DOPE, unterscheidet sich aber im hydrophilen Kopf. Es zeigt zwar keine flächendeckend defektfreie Oberfläche, hat aber im Bezug auf die Umhüllung und Selbstorganisation von FePt-Nanopartikeln, eine besondere Rolle. So konnte lediglich unter Verwendung dieses Phospholipids eine Selbstorganisation der Nanopartikel in einem fast perfekten hexagonalen Gitter beobachtet werden.

Neben der Topographie der Multischichten sind auch die mechanischen Eigenschaften von Interesse. In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der AFM die Elastizität der Multischichten und der Einfluss der Zeit auf die Elastizität untersucht. Von besonderem Interesse ist neben der Selbstorganisation der Nanopartikel auch die Fixierung der entstandenen Strukturen. Werden Nanopartikel auf organische Phospholipid-Multischichten abgeschieden, so bilden sich Strukturen, die von den Bedingungen während der Partikel-Deposition und der Nachbehandlung abhängig sind. In jedem Fall ist es wünschenswert, dass eine einmal erreichte zweidimensionale Anordnung konserviert werden kann. A. Terheiden hat an einer Alternative zu klassischen erzeugten

Speichermedien unter Verwendung von FePt-Nanopartikeln auf Phospholipid-Multischichten gearbeitet. Dabei wurde eine fast perfekte hexagonale Anordnung über mehrere hundert Nanometer hinweg realisiert. Um diese Ordnung in der Praxis nutzen zu können, bedarf es einer festen Struktur, die von der Temperatur und Luftfeuchtigkeit möglichst unabhängig ist. Eine denkbare und äußerst einfach zu realisierende Möglichkeit wäre die Aushärtung der Phospholipid-Multischichten über die Zeit. Dabei verlieren die Schichten einen Teil des Wasser und härten auf diese Weise aus. Ob und inwieweit dies zu einer Aushärtung führt, wird im Folgenden untersucht.

4.1.1 Auswertung der AFM-Messungen der Multischichten

In Anlehnung an das von U. Mennicke et al.^[71] beschriebene Spin-Coating-Verfahren werden gemäß Kapitel 3.3.1 Phospholipid-Multischichten aus DOPA, DOPC und DOPE auf Silizium-Wafern abgeschieden.

Für alle drei Phospholipide werden gemäß Kapitel 3.3.1 für die Abscheidung zwei verschiedene Beschichtungsgeschwindigkeiten gewählt. Die Anzahl der übereinanderliegenden Phospholipid-Doppelschichten während der Abscheidung ist von der Rotationsgeschwindigkeit abhängig. Je schneller das Substrat rotiert, um so weniger Doppelschichten werden abgeschieden. Durch die erhöhte Geschwindigkeit wirken stärkere Zentrifugalkräfte auf die Lösungen, und der Anteil der abgeschleuderten Lösung ist entsprechend größer. Somit befinden sich weniger Phospholipidmoleküle auf dem Substrat, und die Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten sinkt.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die Aufschluss darüber geben sollen, wie sich die Topographie der Lipid-Multischichten und ihre Elastizität in Abhängigkeit von der Zeit verändern. Hierzu werden die abgeschiedenen Phospholipid-Multischichten über einen Zeitraum von 14 Tagen mit Hilfe der AFM untersucht. Zu jeder Messung gehört ein Bild der Topographie bevor und nachdem die Spitze des Kraftmikroskops die Multischichten durchdrungen hat.

4.1.1.1 Auswertung der AFM-Messungen von DOPA-Multischichten

Topographie

Für das Phospholipid DOPA werden zwei verschiedene Beschichtungsversuche entsprechend Kapitel 3.3.1 durchgeführt. In einem Zeitraum von 14 Tagen wird die Topographie jeden Tag überprüft, um die Stabilität der Multischichten zu untersuchen.

Zunächst werden die Phospholipid-Multischichten, die mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 *rpm* und 8000 *rpm* hergestellt werden, getrennt voneinander betrachtet und analysiert. Im Anschluss daran werden die topographischen Aufnahmen beider Schichten miteinander verglichen.

Dazu werden im Folgenden neben den zweidimensionalen Höhenbildern, die eine Aufsicht der Oberfläche zeigen, auch Querschnitte entsprechender Bereiche des „Height“-Bildes dargestellt.

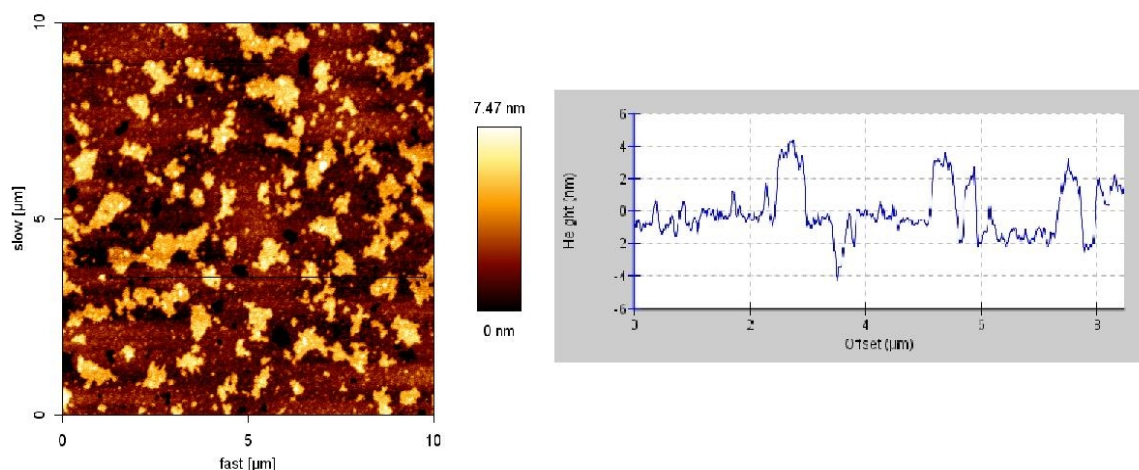


Abbildung 4-1: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 *rpm*, direkt nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Abbildung 4-1 zeigt die Topographie einer DOPA Multischicht auf einem MeOH-Wafer, abgeschieden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 *rpm* direkt nach der Herstellung. Deutlich erkennbar ist die Inselbildung auf einer relativ glatten und einheitlichen Schicht, wobei die Inseln eine Höhe von 4 *nm* aufweisen. Nach einem Tag zeigt die Oberfläche eine sehr unruhige Topographie mit Höhenunterschieden bis zu 20 *nm*, was fünf Doppelschichten entspricht, wenn davon ausgegangen wird, dass eine Doppelschicht eine Höhe von 4 *nm* besitzt (vgl. Abbildung 4-2). Aus den Inseln mit einer Höhe von 4 *nm* sind innerhalb eines Tages Strukturen mit einer Höhe von bis zu 20 *nm*

entstanden. Im Bild des Querschnitts sind sehr gut die terrassenähnlichen Stufen zu erkennen, wobei jede Stufe eine Höhe von 4 nm besitzt.

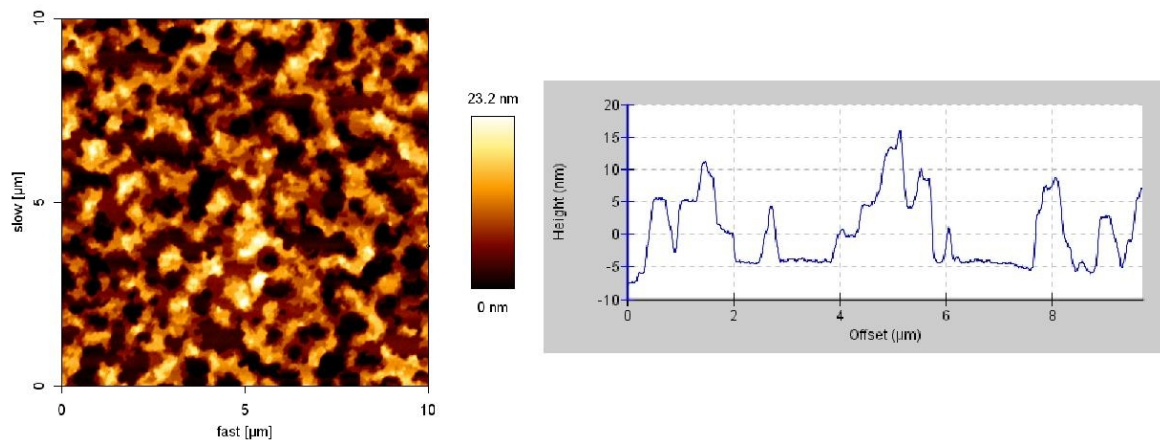


Abbildung 4-2: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 1 Tag nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Nach weiteren zwei Tagen sind aus diesen Inseln 64 nm hohe Phospholipid-Vesikel geworden. Abbildung 4-3 zeigt die Topographie einer DOPA Multischicht nach drei Tagen. Deutlich sind eine Vielzahl dieser Lipid-Anhäufungen mit einer durchschnittlichen Höhe von 60 nm zu sehen, was 15 Doppelschichten entspricht. Diese Phospholipid-Anhäufungen enden nicht in einem Plateau, sondern ähneln in ihrer Form eher einer Kugel.

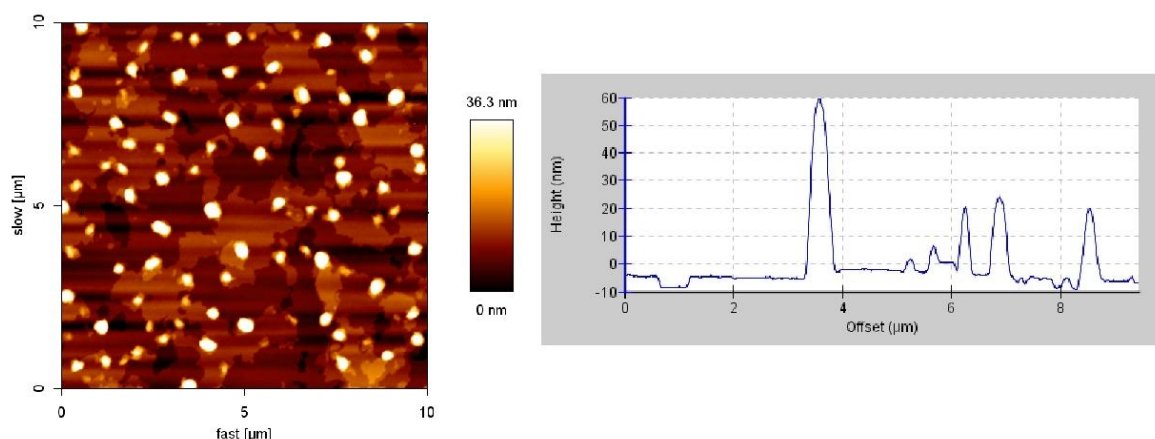


Abbildung 4-3: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 3 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Im Gegensatz zur Topographie der Multischicht nach einem Tag weist die Oberfläche der Schicht nach drei Tagen, neben den Lipid-Anhäufungen, eine relativ glatte und defektfreie

Oberfläche auf. Es macht den Anschein, als ob die Inseln, die direkt nach der Herstellung beobachtet werden können, innerhalb weniger Tage zu großen kuppelförmigen Strukturen heranwachsen.

Sieben Tage nach der Herstellung lassen die AFM-Aufnahmen den Schluss zu, dass diese Anhäufungen an Höhe und Durchmesser zugenommen haben, wobei sie eine Höhe von 92 *nm* erreichen. In Abbildung 4-4 kann deutlich eine Verringerung der Anzahl an Anhäufungen beobachtet werden. Hinzu kommt, dass die umgebende Schicht sehr uneben erscheint, und sich sehr viele Stufen und Terrassen bilden.

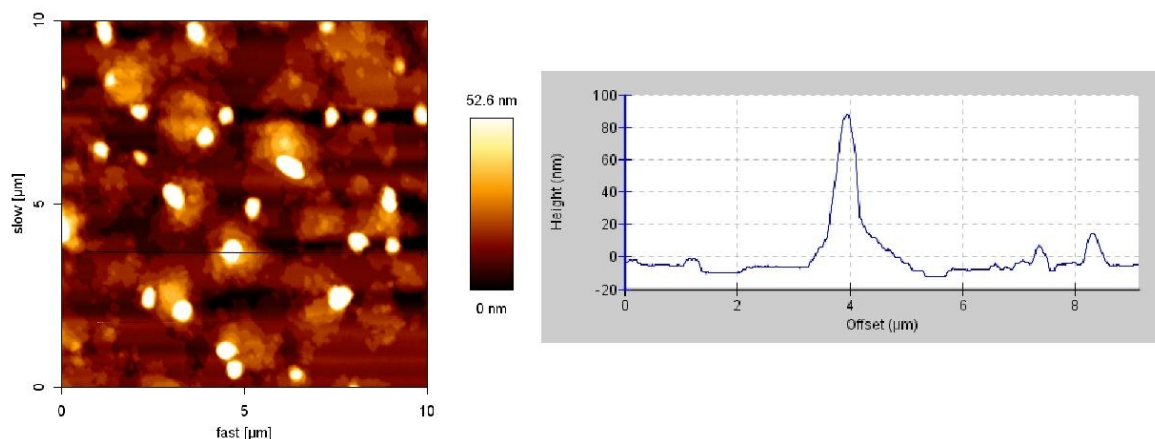


Abbildung 4-4: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 7 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Nach weiteren drei Tagen können diese kuppelförmigen Strukturen nicht mehr beobachtet werden (siehe Abbildung 4-5). Vielmehr lassen sich Ähnlichkeiten zur topographischen Aufnahme einen Tag nach der Herstellung erkennen. Die Oberfläche besteht ausschließlich aus ebenen Flächen mit verschiedenen Höhen. Neben der Veränderung der Form der Strukturen ist auch der maximale Höhenunterschied von 24 *nm* ein eindeutiges Indiz für eine strukturelle Veränderung. Im Querschnitt sind erneut die für Phospholipid-Multischichten charakteristischen Stufen zu erkennen. Im Verlauf der folgenden Tage sind keine weiteren Veränderungen zu beobachten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der DOPA Multischicht nach zehn Tagen seine endgültige Struktur eingenommen hat.

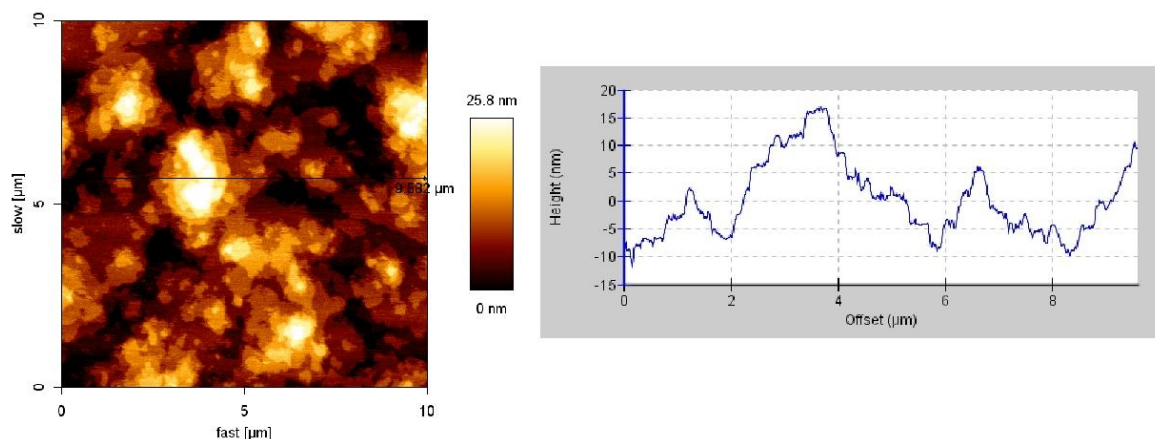


Abbildung 4-5: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 10 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Die Oberfläche einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen MeOH-Wafer bei einer Rotationssequenz von 8000 rpm, zeigt direkt nach der Herstellung einige Inseln mit einer Höhe von 4 nm auf einer sonst relativ glatten Schicht. Die Topographie ähnelt sehr der Oberfläche, die bei einer Geschwindigkeit von 3000 rpm hergestellt wurde. Abbildung 4-6 zeigt die entsprechende AFM-Aufnahme. Neben einigen Inseln und wenigen 4 nm tiefen Löchern ist eine glatte, ebene Oberfläche zu erkennen.

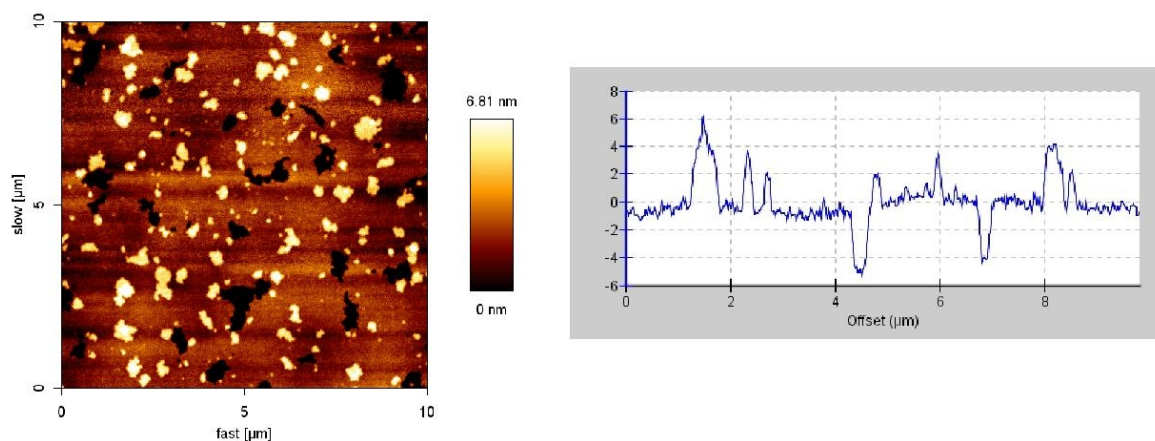


Abbildung 4-6: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 8000 rpm, direkt nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Im Laufe der Zeit verändert sich die Topographie der DOPA-Multischicht nur geringfügig. Die Anzahl der Inseln verringert sich auf Kosten der glatten Oberfläche. In Abbildung 4-7 sieht man sehr deutlich, dass die Schicht unruhiger geworden ist. Trotzdem sind die charakteristischen Stufen noch zu erkennen.

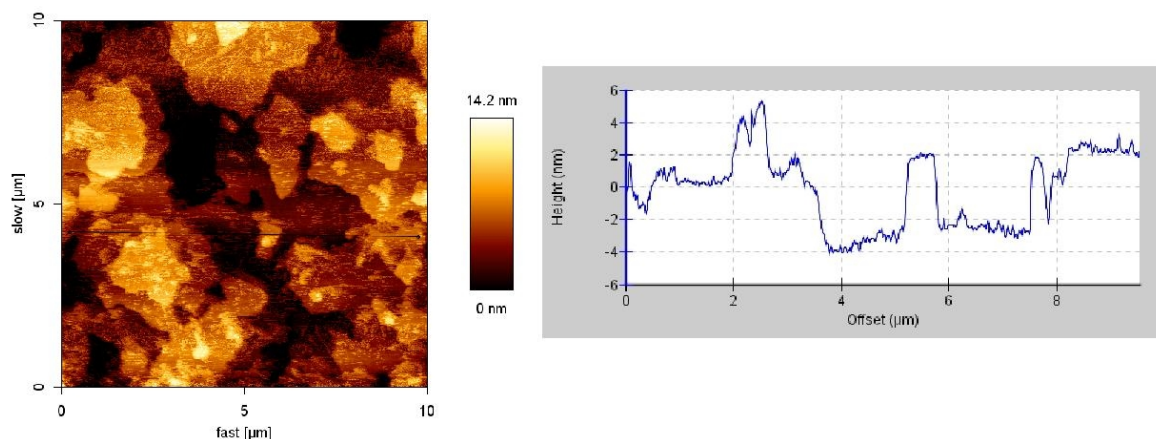


Abbildung 4-7: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines 10 µm x 10 µm großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 8000 rpm, 12 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Die Gegenüberstellung beider Multischichten lässt einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der topographischen Merkmale in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit erkennen.

So weist beispielsweise die Oberfläche der Multischicht, die mit einer Geschwindigkeit von 8000 rpm hergestellt wurde, sichtbar weniger Inseln auf, als die Oberfläche der Multischicht, die mit 3000 rpm aufgetragen wurde. Weiterhin lassen sich dort keine kuppelförmigen Lipid-Anhäufungen beobachten. Die Höhenunterschiede in der DOPA-Multischicht umfassen lediglich bis zu drei Doppelschichten, während mit einer Geschwindigkeit von 3000 rpm bis zu sechs Doppelschichten erzeugt werden können. Erst nach zehn bis zwölf Tagen ist eine Differenzierung der Schichtstrukturen anhand der topographischen Untersuchungen nicht mehr möglich.

Die Ursache für die Abweichungen ist vermutlich die Anzahl abgeschiedener Doppelschichten insgesamt, bedingt durch die Rotationsgeschwindigkeit. Je höher die Geschwindigkeit bei der Herstellung der Phospholipid-Multischichten ist, desto geringer ist die mögliche Anzahl abgeschiedener Schichten. Durch die erhöhte Geschwindigkeit werden bei dem Herstellungsprozess mehr Moleküle von der Substratoberfläche geschleudert, so dass sich deutlich weniger Phospholipide zu einer Schicht organisieren können.

Folglich befinden sich mehr Doppelschichten auf der Substratoberfläche nach einer Abscheidung bei einer Herstellungsgeschwindigkeit von 3000 rpm als nach einer Präparation bei 8000 rpm. Dies könnte auch der Grund sein, dass sich keine kuppelförmigen Lipid-Anhäufungen auf der DOPA Schicht hergestellt bei 8000 rpm bilden. Es

finden sich nicht genügend Lipidmoleküle zur Ausbildung dieser vesikelähnlichen Gebilde.

Mechanische Eigenschaften

Gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.3.1 werden die Beschichtungsversuche mit einer Geschwindigkeit von 3000 *rpm* und 8000 *rpm* durchgeführt. Hierbei soll die Änderung der mechanischen Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit von der Zeit untersucht werden. Dazu werden sie über einen Zeitraum von 14 Tagen täglich kontrolliert. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wird die Spitze des Rasterkraftmikroskops innerhalb von 20 s abgesenkt, bis sie die Oberfläche des Silizium-Wafers berührt und anschließend in der gleichen Zeit wieder zu ihrer Ausgangsposition hinaufgefahren. Auf diese Weise kann ein Kraft-Weg-Verlauf aufgenommen werden, der wichtige Informationen über die Elastizität und mechanischen Eigenschaften der DOPA-Multischichten aufzeigt. Eine sehr interessante Beobachtung bei dieser Vorgehensweise ist, dass nach dem Herunterfahren der Spitze eine deutlich sichtbare Erhebung auf der Multischicht zurückbleibt (Abbildung 4-8). Das lässt darauf schließen, dass es sich bei der lamellaren DOPA-Probe um sehr weiche Materie handelt. Wenn die Spitze mit der Oberfläche in Kontakt tritt, bleiben Phospholipidmoleküle an der Spitze haften, die beim Herauffahren mitgezogen werden. Dieses Phänomen ist vergleichbar mit dem Herausziehen eines Messers aus einer zähen Masse, wie z.B. Honig.

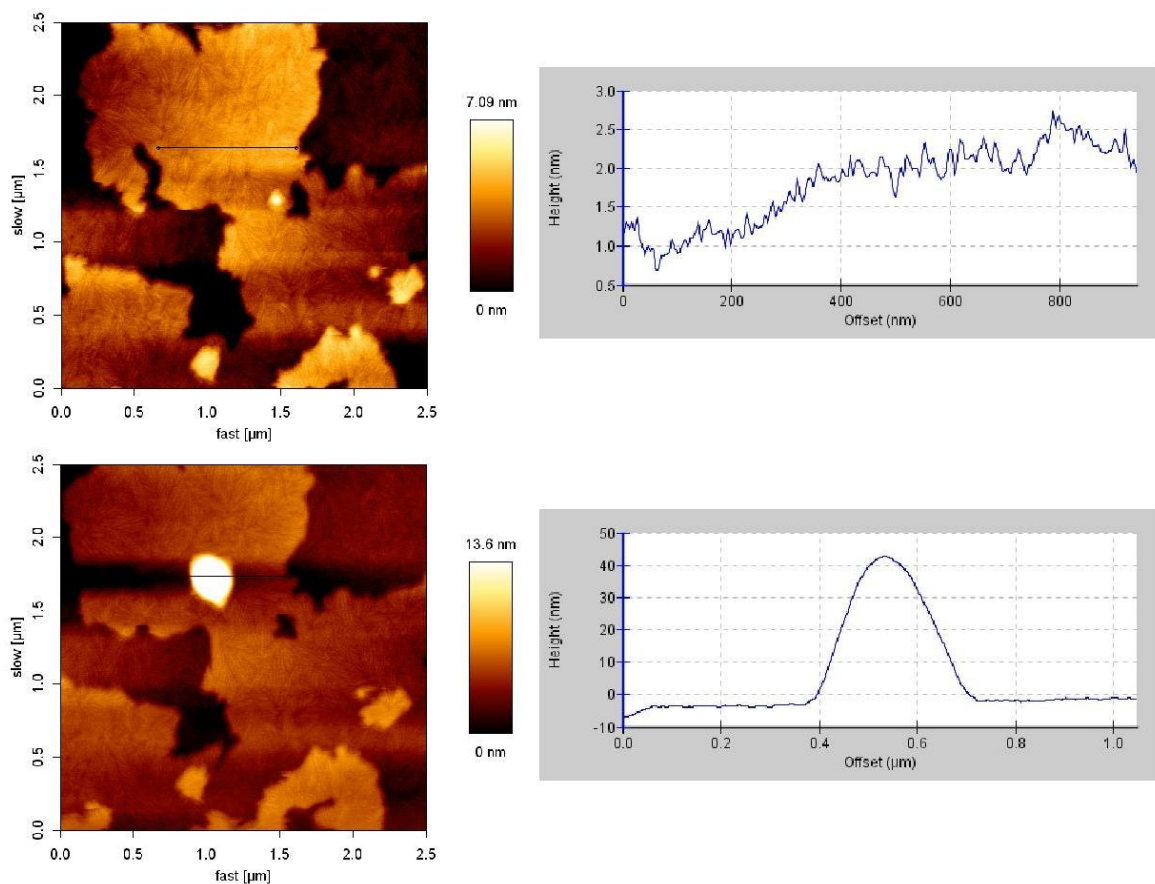


Abbildung 4-8: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $2,5\text{ }\mu\text{m} \times 2,5\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPA-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 8000 rpm, 3 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes. Das obere Bild zeigt die Topographie bevor die Spitze heruntergefahren worden ist, das untere Bild zeigt die Topographie nachdem die Spitze heraufgefahren worden ist.

Das untere Bild in Abbildung 4-8 zeigt diese kuppelförmige Erhebung nach dem Herauffahren der AFM-Spitze. Die Bildung dieser „Berge“ ist unabhängig von der Herstellungsgeschwindigkeit und vom Alter der DOPA-Multischicht und wird sowohl direkt nach der Herstellung, als auch nach 13 Tagen beobachtet. Allerdings scheint die Höhe der Lipid-Anhäufungen eine zeitliche Veränderung zu erfahren. Während direkt nach der Herstellung eine Höhe von bis 60 nm zu beobachten ist und in den ersten Tagen kaum abnimmt, scheint nach sieben Tagen eine Veränderung in der Schichtstruktur stattgefunden zu haben, wobei eine deutliche Verringerung der Höhe zu erkennen ist. Zehn Tage nach der Herstellung hat die Höhe der Erhebungen um 50% abgenommen. Ein Grund für diese Veränderung könnte das Aushärten der Lipid-Schichten sein. Die Multischichten verlieren mit der Zeit Wasser und werden so härter. Obwohl diese Veränderung mit der Kraft-Messung des AFMs theoretisch sehr gut beobachtet werden können müsste, spiegeln die Kraft-Abstands-Kurven die Bildung der Lipid-Anhäufungen

nicht wider. Theoretisch erwartet man, bei dem Versuch mit der Spitze eine Doppelschicht zu durchdringen, einen Anstieg in der Kraft. Tatsächlich ist jede einzelne Doppelschicht anhand eines Kurvenmaximums im Kraft-Weg-Diagramm zu sehen. Jedoch zeigt sich keine zeitliche Abhängigkeit in der Kraft, die aufgebracht werden muss, um eine DOPA-Doppelschicht zu durchdringen. Abbildung 4-9 zeigt die Kraft-Abstand-Kurve einer DOPA-Multischicht, hergestellt bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm, acht Tage nach der Herstellung. Die einzelnen Maxima bzw. Peaks repräsentieren jeweils eine Doppelschicht. Wenn die Spitze versucht, die Doppelschicht zu durchdringen, steigt die Kraft an, da sie auf einen Widerstand trifft. Sobald die Spitze durch die Doppelschicht gelangt ist, nimmt die Kraft wieder ab, bis sie die nächste Doppelschicht erreicht. Auf diese Weise kommt die in Abbildung 4-9 dargestellte Form der Kurve zustande.

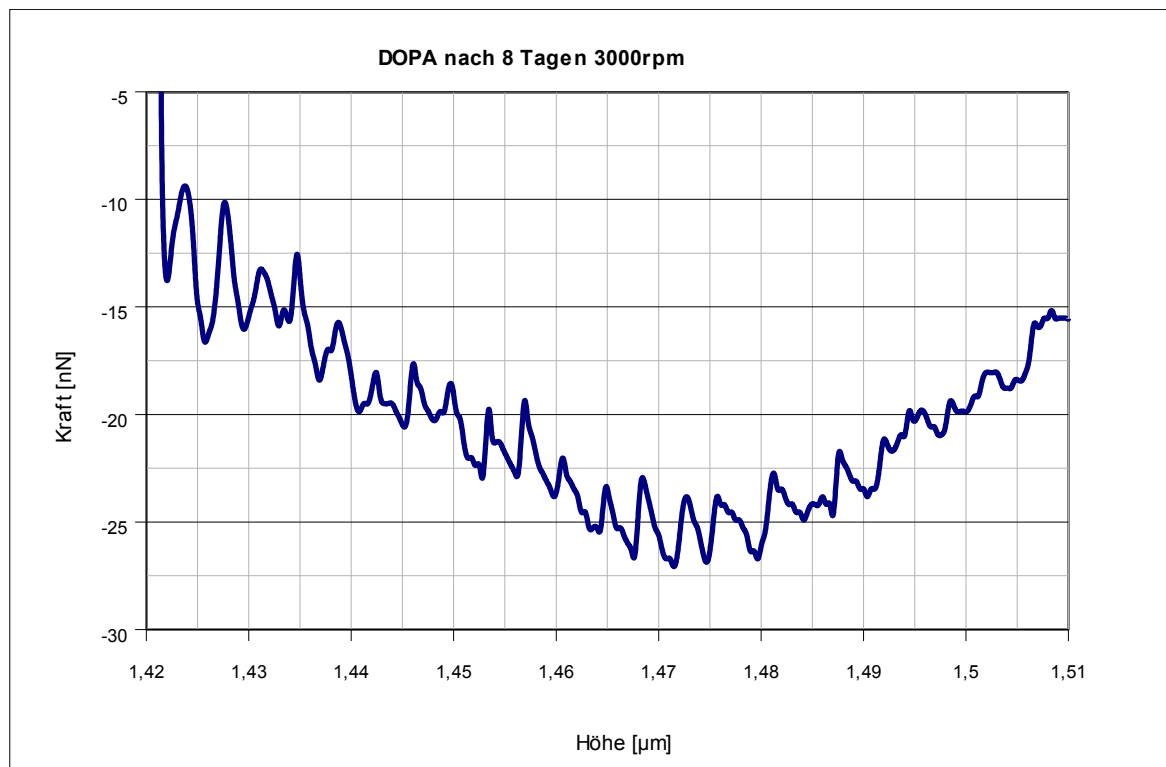


Abbildung 4-9: Kraft-Abstands-Kurve einer DOPA-Multischicht, hergestellt bei 3000 rpm auf einem MeOH-Wafer, 8 Tage nach der Herstellung.

Nicht nur die Maxima sind ein Indiz dafür, dass es sich dabei um Doppelschichten handelt, sondern auch die Abstände der Hochpunkte. Die Maxima sind jeweils ca. 4 nm voneinander entfernt. Anhand der Topographieaufnahmen und der entsprechenden Querschnitte ist bekannt, dass eine DOPA-Doppelschicht, unabhängig von der Herstellungssequenz, eine Höhe von 4 nm besitzt. Die Kraft, die aufgebracht werden

muss, liegt bei der Durchdringung der oberen Schichten bei etwa $2,5 \text{ nN}$, wohingegen das Durchdringen der tiefer liegenden Schichten 5 nN benötigt. Neben der Schichtdicke, für eine Doppelschicht, lässt sich durch die Kraft-Abstand-Kurve auch die Gesamthöhe der Multischicht ermitteln. Diese ist im Gegensatz zur Höhe einer Doppelschicht nicht eindeutig zu ermitteln, aber in Abbildung 4-9 ist eine Gesamtschichtdicke von ca. 80 nm zu erkennen. Das entspricht 20 übereinander liegenden Doppelschichten, unter der Voraussetzung, dass jede Doppelschicht eine Höhe von 4 nm aufweist.

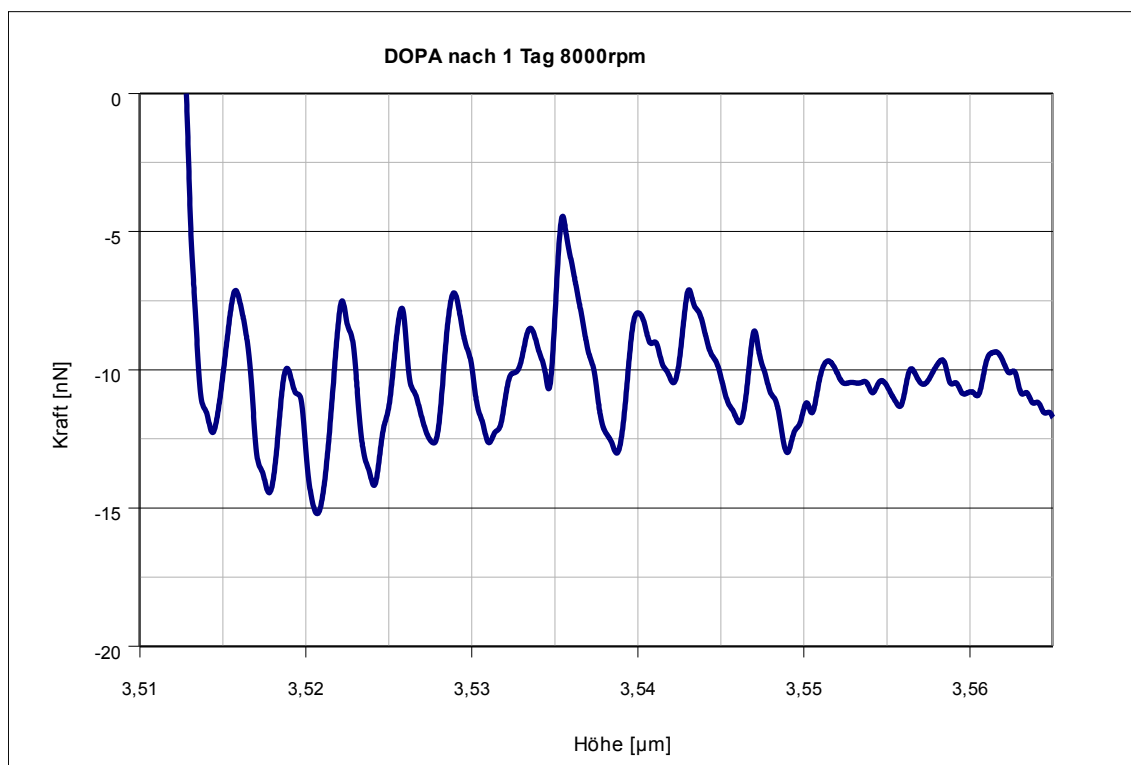


Abbildung 4-10: Kraft-Abstands-Kurve einer DOPA-Multischicht, hergestellt bei 8000 rpm auf einem MeOH-Wafer, 1 Tag nach der Herstellung.

In Abbildung 4-10 ist die Kraft-Abstand-Kurve einer DOPA-Multischicht, hergestellt bei 8000 rpm , einen Tag nach der Herstellung, abgebildet. Es sind wieder äquidistante Maxima, mit einem Abstand von 4 nm , zu erkennen. Auch die Kraft, die zum Durchdringen einer Doppelschicht aufgewendet werden muss, ist im Fall der bei 8000 rpm hergestellten Multischicht vergleichbar mit der bei 3000 rpm hergestellten. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der Gesamthöhe der Multischicht. Während die Höhe einer Multischicht, die bei 3000 rpm hergestellt wurde, ungefähr 80 nm beträgt, weist die Höhe einer DOPA-Multischicht, präpariert bei 8000 rpm , ca. 45 nm auf. Der Grund hierfür liegt in der bereits diskutierten Zentrifugalkraft, die dafür sorgt, dass die DOPA-Moleküle von

der Substratoberfläche geschleudert werden. Je höher diese Kraft, desto mehr Moleküle werden herunter geschleudert und desto geringer ist die Anzahl abgeschiedener Doppelschichten.

4.1.1.2 Auswertung der AFM-Messungen von DOPC-Multischichten

Topographie

Gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.3.1 werden zwei verschiedene Beschichtungsversuche mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten (3000 *rpm* und 8000 *rpm*) durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und den dadurch verursachten Zentrifugalkräften werden Multischichten mit voneinander abweichenden Höhen hergestellt. Im Gegensatz zu den DOPA-Multischichten lassen sich bezüglich der Topographie der DOPC-Multischichten keine Unterschiede bezüglich der Herstellungsgeschwindigkeiten (3000 *rpm* und 8000 *rpm*) feststellen.

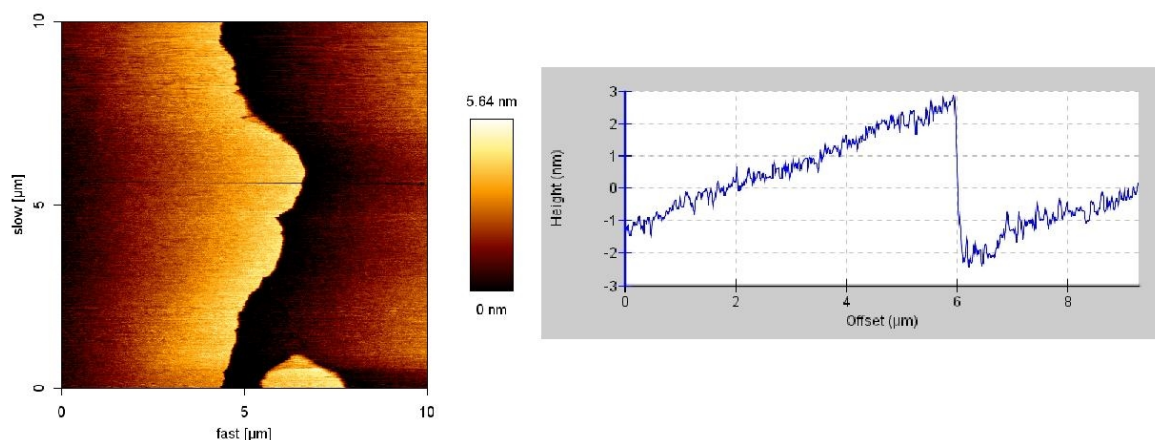


Abbildung 4-11: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPC-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 8000 *rpm*, 1 Tag nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Abbildung 4-11 zeigt die Oberfläche einer bei 8000 *rpm* abgeschiedenen DOPC-Multischicht einen Tag nach der Herstellung. Man erkennt eine sehr glatte Schicht mit einer einzigen Stufe und einer defektfreien Oberfläche von bis zu $50\text{ }\mu\text{m}^2$. Die Höhe der Stufe, bzw. die Höhe einer Doppelschicht beträgt $4,8\text{ nm}$. Dabei hat weder die Beschichtungsgeschwindigkeit, noch die Zeit einen Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit der Multischicht. Auch zehn Tage nach der Herstellung der DOPC-

Multischicht hat sich die Topographie nicht verändert (Abbildung 4-12). Man erkennt eine Stufe mit einer Höhe von $4,8\text{ nm}$. Die Oberfläche der Schicht ist sehr glatt und zeigt keine Löcher. Außerdem sind die stufenlosen Fläche sehr groß. Daraus lässt sich schließen, dass die stabilste Form der Oberfläche bereits wenige Stunden nach der Herstellung erreicht wird.

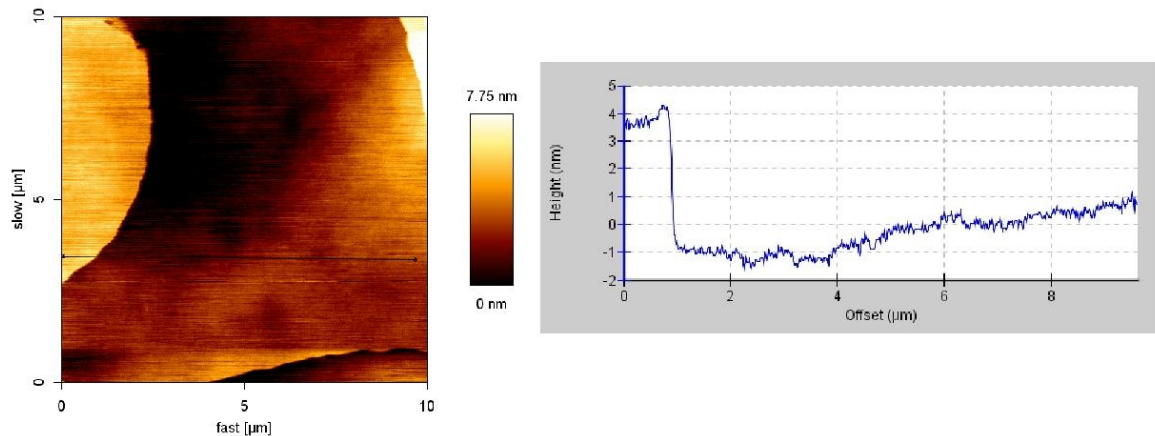


Abbildung 4-12: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPC-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm , 10 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Mechanische Eigenschaften

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben werden zwei Multischichten aus dem Phospholipid DOPC bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellt. Zur Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der DOPC-Schichten werden in einem Zeitraum von 14 Tagen jeden Tag Messungen diesbezüglich durchgeführt. Zu diesem Zweck wird die Messspitze des Rasterkraftmikroskops innerhalb von 20 s durch die Multischicht hindurch bis auf den Silizium-Wafer hinabgesenkt und anschließend in der gleichen Zeit wieder hinaufgefahren. Dadurch ergibt sich ein Zusammenhang zwischen aufgebrachter Kraft und dem zurückgelegten Weg. Durch Auftragung der Kraft gegen den Weg erhält man stoffspezifische Diagramme. Eine sehr interessante Beobachtung bei der Kraft-Messung ist die bereits beim Phospholipid DOPA gefundene Entstehung von Lipid-Anhäufungen nach dem Herauffahren der Messspitze. Diese Erhebungen lassen darauf schließen, dass es sowohl Wechselwirkungen zwischen den Phospholipidmolekülen und der Messspitze als auch zwischen den Phospholipidmolekülen selbst geben muss. Weiterhin bedeutet die Tatsache, dass die Messspitze durch die DOPC Multischichten dringen kann, dass die Materie zumindest weicher als die AFM-Spitze sein muss. Dennoch ist sie relativ zäh, da sonst keine Lipid-Anhäufungen nach dem Herausziehen der Spitze zu beobachten wären.

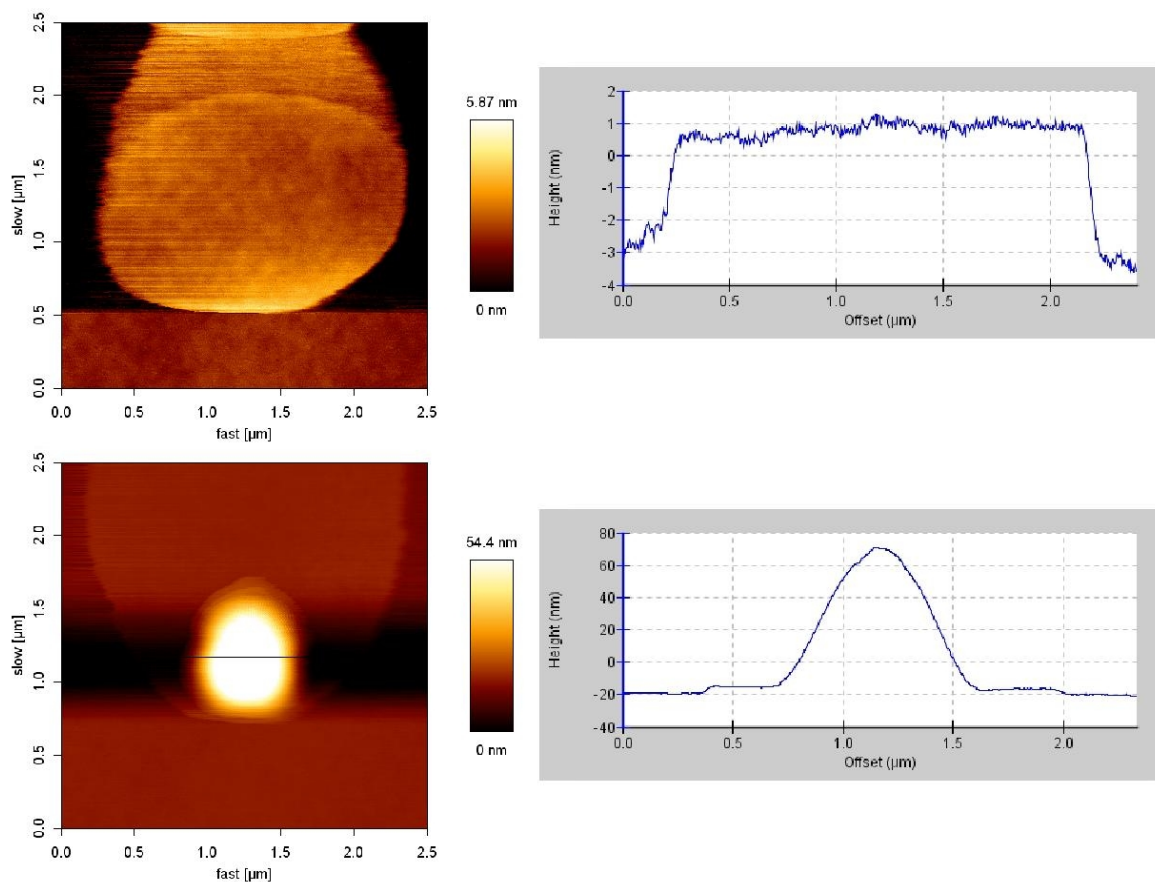


Abbildung 4-13: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $2,5\text{ }\mu\text{m} \times 2,5\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPC-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, direkt nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes. Das obere Bild zeigt die Topographie bevor die Spitze heruntergefahren worden ist, das untere Bild zeigt die Topographie nachdem die Spitze heraufgefahren worden ist.

In Abbildung 4-13 sind die AFM-Aufnahmen vor und nach der Kraft-Messung dargestellt. Das obere Bild zeigt eine sehr homogene und glatte Oberfläche. Nachdem die Messspitze durch die Multischicht gedrungen ist, bleibt eine deutlich sichtbare kuppelförmige Anhäufung zurück, die eine Höhe von 85 nm besitzt. Sie sind unabhängig von der Herstellungsgeschwindigkeit und dem Alter der Multischichten, und sind sowohl direkt nach der Herstellung als auch nach 13 Tagen zu beobachten. Während die Entstehung ein zeitlich unabhängiger Vorgang zu sein scheint, ist die Höhe der Erhebungen sehr wohl vom Alter der Schichten abhängig. Abbildung 4-14 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

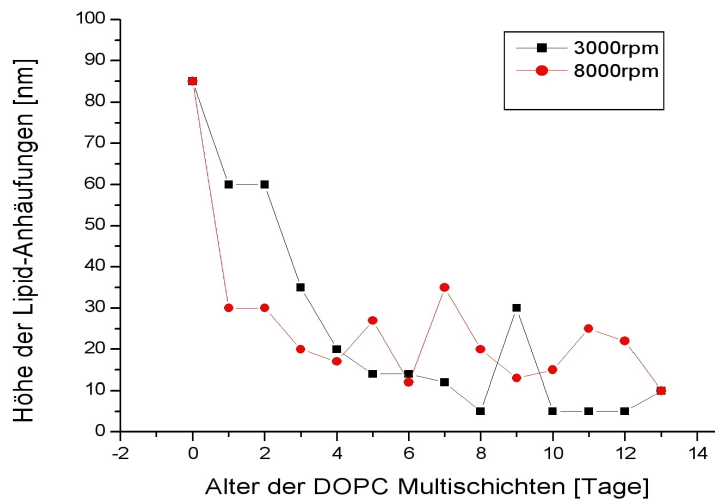


Abbildung 4-14: Auftragung Höhe der Lipid-Anhäufung gegen das Alter der DOPC-Multischichten, hergestellt bei 3000 rpm und 8000 rpm.

Man erkennt sehr deutlich, dass die Erhebungen direkt nach der Herstellung am größten sind und danach rasch abnehmen, wobei die Abnahme bei der Multischicht, die bei 8000 rpm hergestellt wurde, deutlich schneller erfolgt. Geht man davon aus, dass die Höhe der Lipid-Anhäufungen von der Härte der Schichten abhängt, dann erscheint dieser Zusammenhang logisch. Durch die höheren Zentrifugalkräfte müsste die Anzahl abgechiedener Schichten bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 8000 rpm geringer sein als im Fall von 3000 rpm und theoretisch schneller aushärten. Abbildung 4-14 liefert den praktischen Nachweis für diese Theorie. Während die Höhe der Lipid-Anhäufung bereits einen Tag nach der Herstellung um 65% abgenommen hat, dauert eine ähnliche Höhenabnahme bei der Multischicht, die mit 3000 rpm hergestellt wurde, mindestens drei Tage. Der Verlauf der Kurve gleicht in beiden Fällen einer exponentiellen Funktion. Der Vorgang des Aushärtens müsste anhand der Kraft-Messung besonders gut darzustellen sein, denn je härter eine Doppelschicht, um so größer ist die Kraft, die aufgebracht werden muss, um diese zu durchdringen. Dieser Umstand spiegelt sich jedoch in den Kraft-Abstands-Messungen nicht wider. Eine Änderung der aufzubringenden Kraft mit der Zeit ist nicht zu beobachten.

In Abbildung 4-15 ist der Kraftverlauf beim Absenken der AFM-Spitze auf eine DOPC-Multischicht einen Tag nach der Präparation dargestellt, die mit 8000 rpm hergestellt wurde. Beim Herunterfahren stößt die Spitze bei jeder einzelnen Doppelschicht auf einen gewissen Widerstand, der beim Durchdringen überwunden werden muss. Durch den Widerstand muss eine gewisse Kraft aufgewendet werden, was durch den Anstieg der

Kurve im Kraft-Weg-Diagramm visualisiert ist. Die zwölf Peaks repräsentieren jeweils eine Doppelschicht, da jeweils zwei Maxima einen Abstand von $4,5 \text{ nm}$ besitzen, was in Einklang mit der durch die Topographie ermittelten Höhe einer Doppelschicht ($4,8 \text{ nm}$) ist. Dabei verändern sich weder die Abstände zwischen den einzelnen Maxima mit der Zeit, noch lässt sich eine Abhängigkeit von der gewählten Auftragungsgeschwindigkeit erkennen.

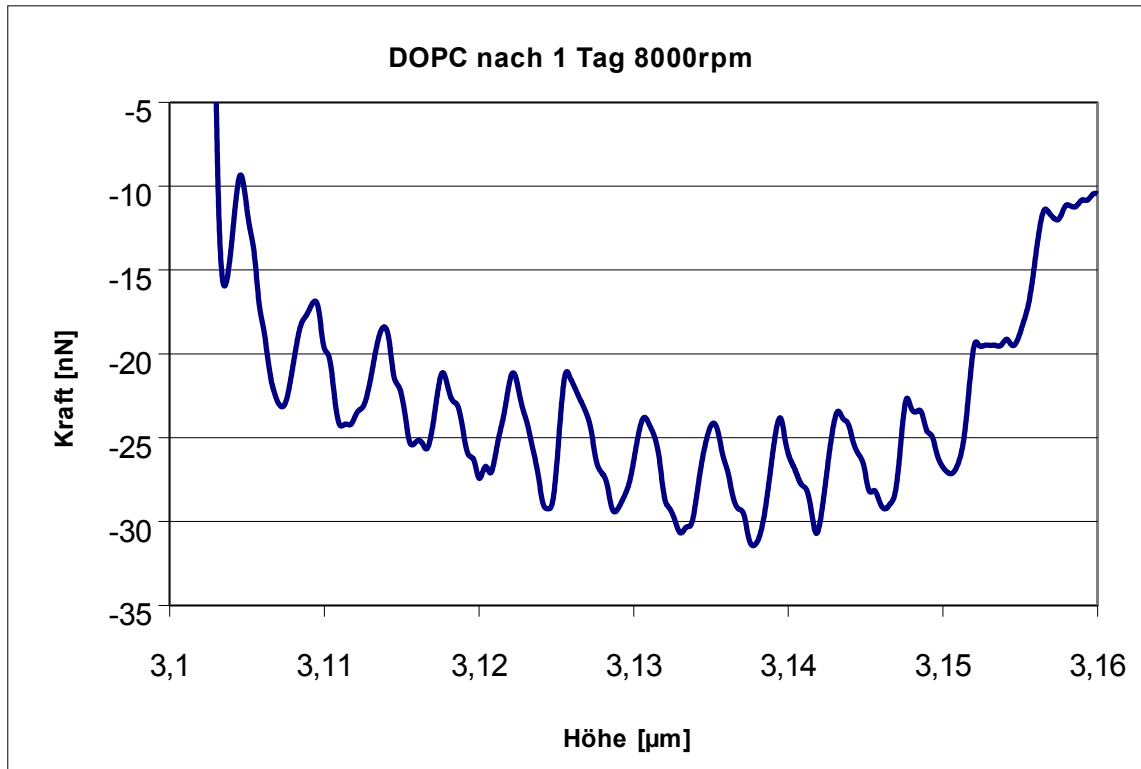


Abbildung 4-15: Kraft-Abstands-Kurve einer DOPC-Multischicht, hergestellt bei 8000 rpm auf einem MeOH-Wafer, 1 Tag nach der Herstellung.

Entgegen der Erwartung ergibt sich aus den Kraftmessungen ein zeitunabhängiger Verlauf für den Härtegrad einer Doppelschicht. Stattdessen kann mit Hilfe dieser Methode die Dicke der jeweiligen Multischicht ermittelt werden. Während die DOPC-Multischicht, die mit 8000 rpm hergestellt wurde (vergleiche Abbildung 4-15), eine Höhe von 47 nm aufweist, führt eine Beschichtung bei niedriger Geschwindigkeit zu einer erwartungsgemäß größeren Gesamthöhe von 76 nm . Grund hierfür ist die erhöhte Zentrifugalkraft bei vergrößerter Herstellungsgeschwindigkeit, wodurch eine geringere Menge des Phospholipids abgeschieden werden kann. Neben der Gesamtschichtdicke kann auch die Anzahl der Doppelschichten auf diese Weise bestimmt werden. Dazu müssen lediglich die Maxima in der Kraft-Abstands-Kurve, die jeweils für eine Doppelschicht stehen, gezählt werden.

4.1.1.3 Auswertung der AFM-Messungen von DOPE-Multischichten

Topographie

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, werden zwei verschiedene Beschichtungen auf Silizium-Wafern mit dem Phospholipid DOPE bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten durchgeführt. In der Topographie zeigt sich zwischen den Multischichten der verschiedenen Herstellungsgeschwindigkeiten kein Unterschied. Zwei Tage nach der Präparation zeigen die Schichten die typischen Inselbildungen auf der Oberfläche.

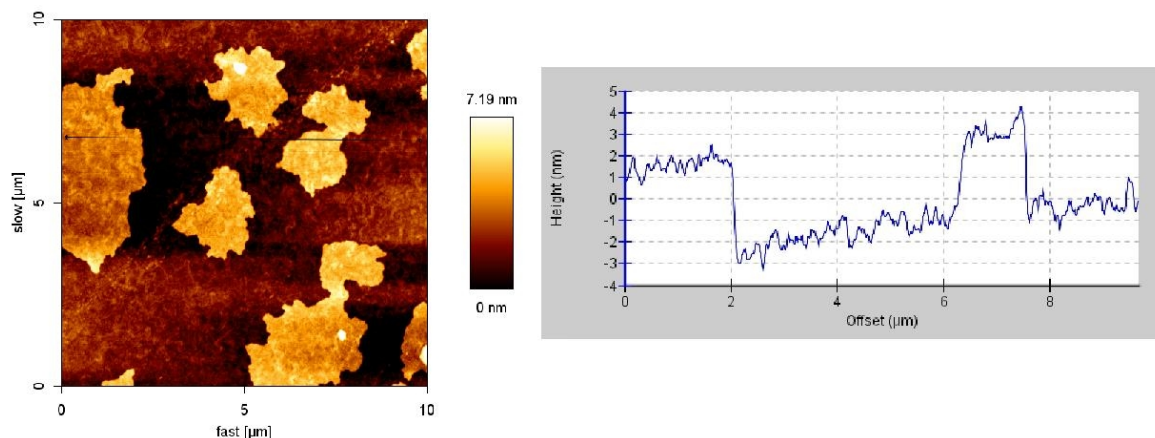


Abbildung 4-16: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPE-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 2 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Abbildung 4-16 zeigt die Oberfläche einer DOPE-Multischicht auf einem MeOH-Wafer, die mit einer Geschwindigkeit von 3000 rpm aufgebracht wurde, zwei Tage nach der Herstellung. Abgesehen von den ca. 4 nm hohen Inseln kann eine relativ homogene, nicht glatte Schicht erkannt werden. Im Querschnitt sind Höhenunterschiede in der unteren Schicht von bis zu einem Nanometer zu erkennen. Auf dieser unteren defektfreien Schicht befindet sich maximal eine Doppelschicht.

Elf Tage nach Herstellung der Probe hat sich die Oberfläche verändert. Die Topographie ist wesentlich strukturierter und zeigt deutlich mehr Stufen. Auf der untersten, erkennbaren Schicht befinden sich an einigen Stellen bis zu drei Doppelschichten übereinander. Im Bild des Querschnitts sind zwei Stufen zu erkennen. Des Weiteren verändert sich die Oberflächenstruktur einer Schicht mit der Zeit. Während die Oberfläche kurz nach der Herstellung eine starke Strukturierung bis hin zu einem Nanometer zeigt, scheint die Grenzfläche nach Elf Tagen deutlich glatter zu sein (siehe Abbildung 4-17).

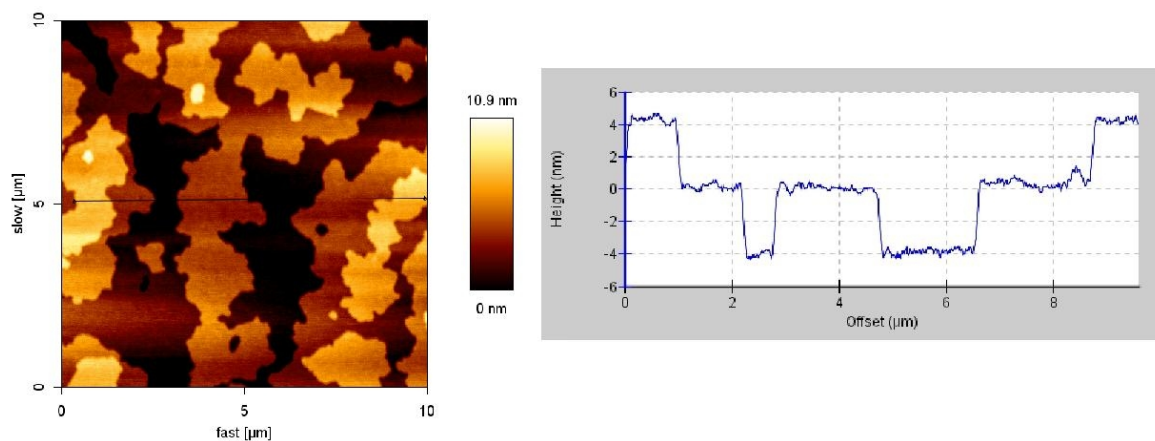


Abbildung 4-17: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPE-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 11 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes.

Mechanische Eigenschaften

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der DOPE-Multischichten, wird die AFM-Spitze innerhalb von 20 s bis auf die Oberfläche des Silizium-Wafer gefahren und anschließend innerhalb weiterer 20 s zurück in die Ausgangsposition gebracht. Während der gesamten Zeit wird die Kraft gemessen, die beim Hinunter- und Herauffahren aufgebracht werden muss, um die Doppelschichten zu durchdringen. Auf diese Weise kann der Kraft-Weg-Verlauf aufgenommen werden, der wichtige Rückschlüsse bezüglich der Elastizität und der mechanischen Eigenschaften zulässt. Dabei zeigt sich, dass, in Analogie zu den Beobachtungen bei den Untersuchungen der DOPA- und DOPC-Multischichten, nach dem Herausziehen der Messspitze aus der Probe eine deutlich sichtbare Erhebung auf der Oberfläche zurückbleibt (Abbildung 4-18). Beim Herauffahren bleibt ein Teil der Materie an der Spitze haften, und die Schichten türmen sich auf. Dieser Vorgang ist z.B. mit dem Herausziehen eines Messers aus Honig vergleichbar, wobei die Phospholipid-Multischichten eine geringere Fluidität ausweisen. Abbildung 4-18 zeigt eine Gegenüberstellung der Oberflächen einer DOPE-Multischicht drei Tage nach der Herstellung jeweils vor und nach der Kraft-Messung. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 3000 rpm. Im oberen Bild kann neben zwei Inseln eine Art Substruktur beobachtet werden, welche in Form von Rillen auftritt und an einen Fingerabdruck erinnert. Auf dem unteren Bild befinden sich die Rillen an exakt der gleichen Stelle. Das Auftreten der Substruktur spricht für eine gewisse Form der Fernordnung und somit dafür, dass sich das Phospholipid DOPE bei dieser Messung in der Zwischenphase befindet, obwohl der Hauptphasenübergang des Phospholipids bei einem Wassergehalt von 50% bei -16°C

liegt^[72]. Demnach müsste sich die Multischicht im Phasenzustand eines Flüssigkristalls befinden. Die Phasenumwandlungstemperatur zeigt eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt und steigt mit sinkendem Wasseranteil. Da im Fall der Phospholipid-Multischichten der Wassergehalt weit unter 50% liegt, scheint die Existenz der Zwischenphase bei Raumtemperatur einzig und allein auf den geringen Wassergehalt zurückzuführen zu sein.

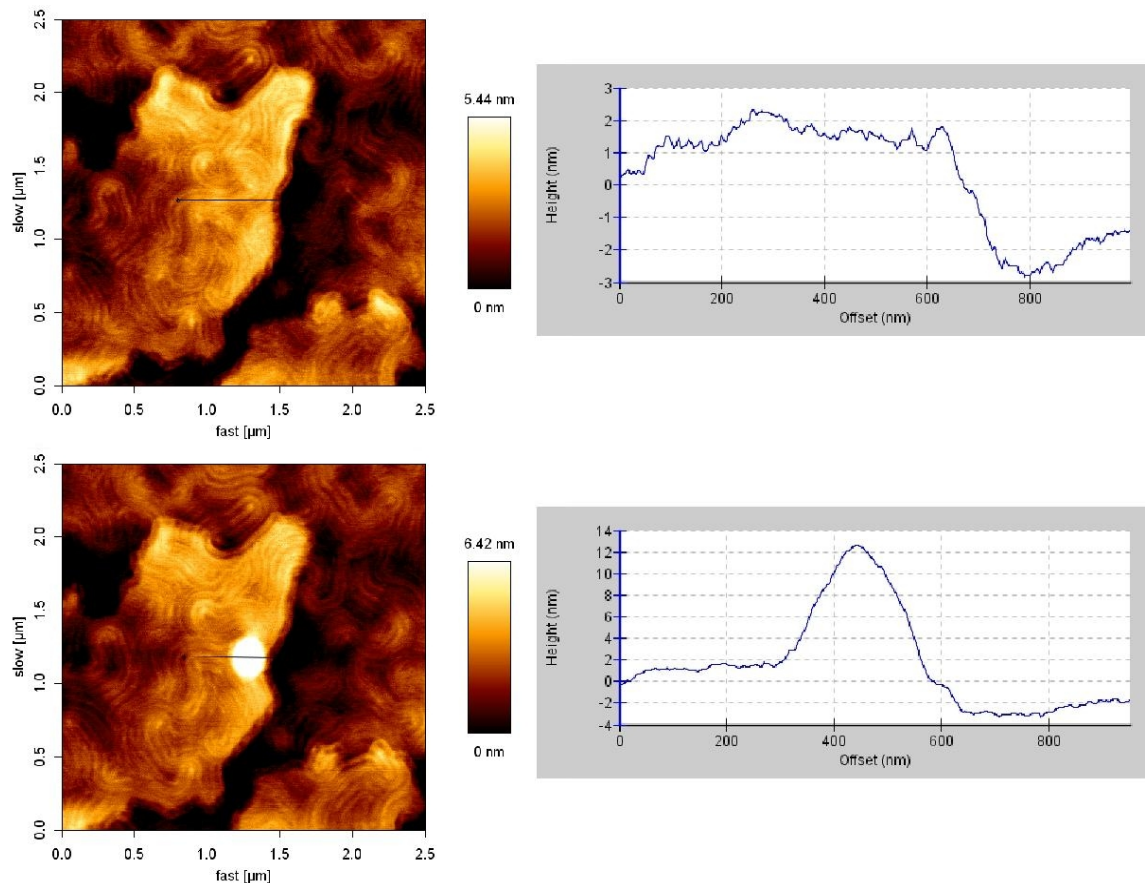


Abbildung 4-18: Links: AFM-Aufnahme („Height“) eines $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitts einer DOPE-Multischicht, aufgebracht auf einen (MeOH)-Wafer bei einer Rotationssequenz von 3000 rpm, 3 Tage nach der Herstellung; Rechts: Querschnitt des „Height“-Bildes. Das obere Bild zeigt die Topographie bevor die Spitze abgesenkt worden ist, das untere Bild zeigt die Topographie nachdem die Spitze heraufgefahren worden ist.

Zusätzlich kann anhand der Kraft-Messung eine Lipid-Anhäufung beobachtet werden. Die kuppelförmige Struktur besitzt eine Höhe von ca. $12\ \text{nm}$ und entspricht somit drei Doppelschichten. Die Höhen der Erhebungen zeigen keine zeitliche Änderung. Auch 13 Tage nach der Herstellung besitzt die Lipid-Anhäufung eine Höhe von $13\ \text{nm}$. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Multischicht nach 13 Tagen noch nicht ausgehärtet ist. Denkbar wäre jedoch auch, dass die Schicht bereits direkt nach der Herstellung ausgehärtet ist und auch ein eventueller Wasserverlust zu keiner Veränderung der

intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Schichten führt.

Die Interpretation der Kraft-Abstands-Kurven unterstützen die Beobachtungen. Es kann mit der Zeit keine Veränderung des typischen Verlaufs der Kurve verzeichnet werden. Sowohl direkt nach der Herstellung als auch 13 Tage danach sind die Peaks mit unveränderter Intensität zu erkennen.

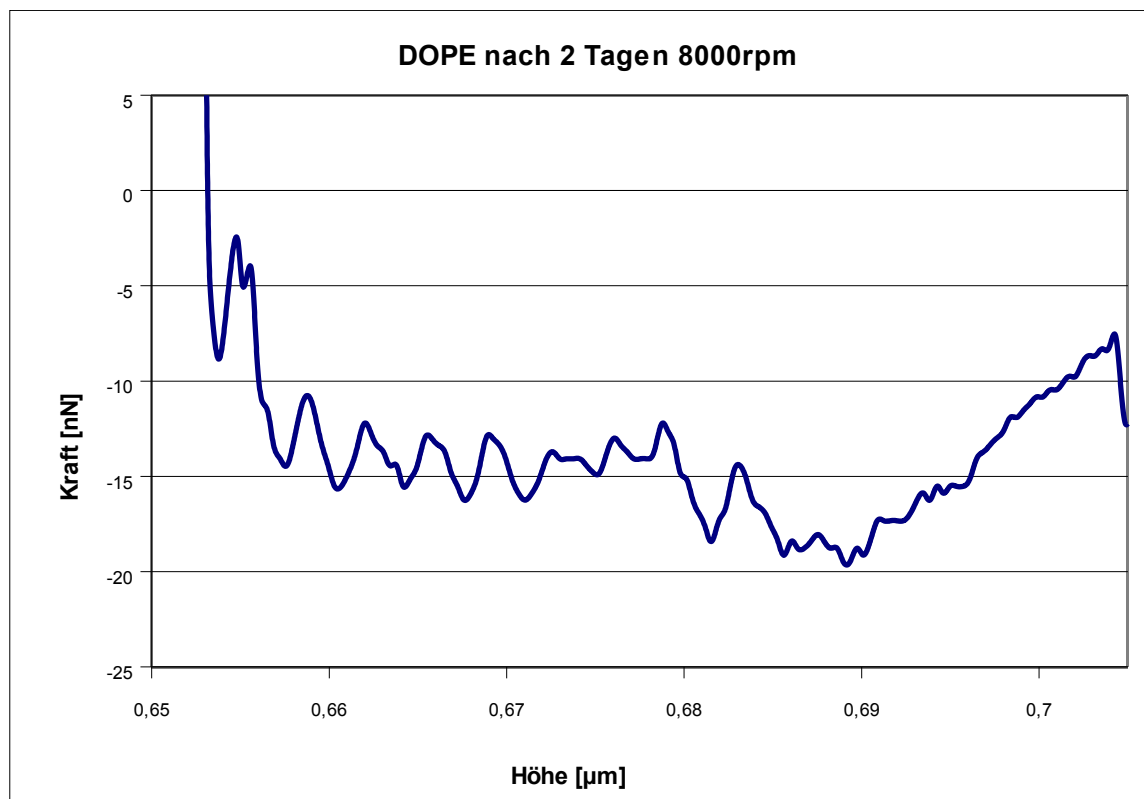


Abbildung 4-19: Kraft-Abstands-Kurve einer DOPE-Multischicht, hergestellt bei 8000 rpm auf einem MeOH-Wafer, 2 Tage nach der Herstellung.

In Abbildung 4-19 ist die Kraft-Abstands-Kurve einer DOPE-Multischicht, hergestellt bei 8000 rpm, zwei Tage nach der Präparation dargestellt. Wie auch bei den Phospholipiden DOPA und DOPC steht jedes Maximum im Kurvenverlauf für eine Doppelschicht. Zu erkennen sind neun Peaks, die insgesamt eine Höhe von 28 nm besitzen. Nach Auswertung der Topographie hat eine Doppelschicht von DOPE eine Größe von 4 nm. Dieser Wert stimmt nicht mit der Gesamthöhe von 28 nm für neun Doppelschichten überein. Der Grund hierfür könnte eine Stauchung der unteren Doppelschichten sein. Durch das Herunterfahren der Messspitze wirkt ein gewisser Druck auf die Schichten, die darunter liegen. Dadurch werden die Doppelschichten ein wenig zusammengedrückt. Ein weiterer Grund könnte ein Ineinanderverzählen der hydrophoben Ketten des Phospholipids sein.

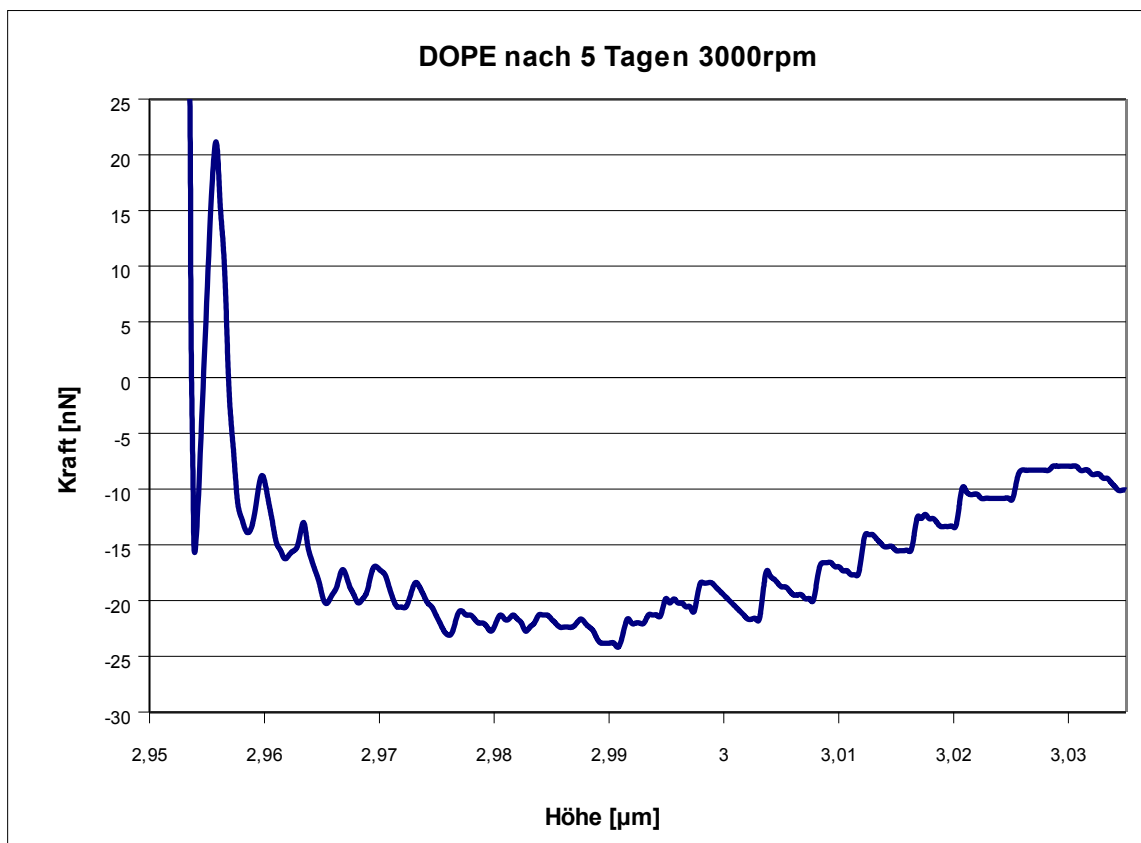


Abbildung 4-20: Kraft-Abstands-Kurve einer DOPE-Multischicht, hergestellt bei 3000 rpm auf einem MeOH-Wafer, 5 Tage nach der Herstellung.

Abbildung 4-20 zeigt das Ergebnis der Kraft-Messung einer DOPE-Multischicht fünf Tage nach der Herstellung aufgebracht bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm. Die Kraft-Abstands-Kurve erinnert an das in Abbildung 4-19 dargestellte Diagramm. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch in der Gesamthöhe der Multischicht, die hier bei 3000 rpm bei 64 nm liegt. In der Darstellung sind ungefähr 18 Peaks und demnach auch 18 Doppelschichten zu erkennen. Bei einer Doppelschichthöhe von 4 nm hätten 16 Doppelschichten eine Höhe von 64 nm. Die Abweichung könnte, wie bereits erwähnt, auf eine Stauchung der unteren Schichten, oder auf das Verzahnen der hydrophoben Bereiche zweier Monoschichten zurückgeführt werden.

Besonders auffällig ist, dass die unterste Schicht, die in direktem Kontakt mit der Oberfläche des Silizium-Wafers steht, eine viel größere Härte besitzt, als die darüber liegenden Doppelschichten. Während für das Durchbrechen der oberen Schichten eine Kraft von ca. 2,5 nN aufgebracht werden muss, benötigt man für die unterste Schicht eine Kraft von rund 35 nN, was aus einer stärkeren Bindung der untersten Schicht zum Silizium-Wafer resultieren könnte.

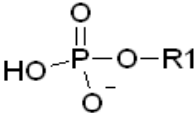
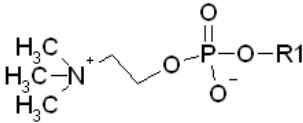
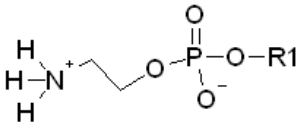
4.1.2 Diskussion der Ergebnisse der AFM-Messungen der Multischichten

Damit substratgetragene Lipid-Multischichten als Trägermaterial für Nanopartikel eingesetzt werden können, müssen sie über einen ausgedehnten Bereich von einigen Millimetern eine homogene und defektfreie Oberfläche besitzen. Bedingt durch die Nachbehandlung der Schichten nach erfolgter Deposition der Nanopartikel müssen die Multischichten auch über einen Zeitraum von mehreren Tagen stabil sein. Da besonders die Härte der Schichten und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften von Interesse sind, wird im Rahmen dieser Arbeit der zeitliche Verlauf der Topographie und der Stabilität der Multischichten mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Unter diesen Gesichtspunkten ist ein Ziel dieser Arbeit die Charakterisierung der Phospholipid-Multischichten mit Hilfe der AFM, um eine zweidimensionale Organisation der Nanopartikel zu optimieren. Eine Möglichkeit, die abgeschiedenen Nanopartikel in einem perfekten hexagonalen Gitter zu arrangieren, besteht in der Verwendung eines externen Magnetfeldes, durch das die Partikel aufgrund paralleler magnetischer Momente eine abstoßende Kraft erfahren und einen von der Belegungsdichte und vom Magnetfeld abhängigen Abstand einnehmen. Bedingt durch den sehr fluiden Charakter der Multischichten der eingesetzten Phospholipide müssen die im Magnetfeld entstehenden Strukturen auf eine bestimmte Weise fixiert werden. Werden die mit Nanopartikeln beladenen Multischichten ohne eine solche Fixierung aus dem Magneten entfernt, bricht die hexagonale Struktur zusammen. Dabei würde sich eine Ordnung ergeben, die einer Behandlung ohne Magnetfeld entspricht. Eine mögliche Konservierung der Nanopartikelstruktur könnte durch die Erstarrung der Phospholipidmoleküle aufgrund von Wasserverlust hervorgerufen werden. Somit könnte die Fixierung über die Regulierung der Dauer, die die mit Nanopartikeln beladene Phospholipidschicht im Magneten verweilt, realisiert werden. Um diese Theorie zu überprüfen werden Phospholipid-Multischichten aus DOPA, DOPC und DOPE, mit dem Spin-Coating-Verfahren bei zwei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellt, und mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie über einen Zeitraum von 13 Tagen täglich charakterisiert. Neben der Veränderung der Topographie ist hierbei besonders der zeitliche Verlauf der Kraft-Abstand-Kurven von Interesse.

Die drei Phospholipide unterscheiden sich auf molekularer Ebene lediglich in ihrer Kopfgruppe. Der hydrophobe Teil der Lipide besteht jeweils aus zwei Kohlenstoffketten mit 18 Kohlenstoffatomen, bei denen sich zwischen dem neunten und zehnten Atom eine

Doppelbindung befindet. Die Kopfgruppe des Phospholipid DOPA besteht lediglich aus einer Phosphat-Gruppe und ist somit die Kleinste. DOPE enthält an der Phosphat-Gruppe noch eine Ethylamin-Gruppe, und beim DOPC sind die Wasserstoffatome der Amin-Gruppe durch Methyl-Gruppen substituiert. Tabelle 4-1 zeigt die Strukturformeln der Kopfgruppen und die dazugehörigen Hauptphasenübergangstemperaturen der verwendeten Phospholipide.

Tabelle 4-1: Strukturformeln und Phasenumwandlungstemperaturen der verwendeten Phospholipide.

Phospholipid	Kopfgruppe	Phasenumwandlungstemperatur T_m^{50} [°C]
DOPA		-8
DOPC		-20
DOPE		-16

In Bezug auf die Topographie nimmt DOPA eine Art Sonderstellung unter den drei untersuchten Phospholipiden ein. Während die Oberflächenbeschaffenheit der Multischichten von DOPC und DOPE unabhängig von der Zeit und den Herstellungsbedingungen sind, weist besonders die Struktur der DOPA-Multischicht, die bei 3000 rpm hergestellt wurde, eine deutliche Abhängigkeit von der Zeit auf. Die Oberfläche der DOPC-Schicht zeigt im Rasterkraftmikroskop eine sehr homogene, glatte und über einen relativ großen Bereich defektfreie Struktur. Die Topographie der Multischicht aus DOPE weist einige Inseln auf, die direkt nach der Herstellung lediglich aus einer, nach elf Tagen aus zwei Doppelschichten bestehen. Beim DOPA (3000 rpm) verändert sich die Oberfläche der Multischicht im Lauf der Zeit sehr. Nach einigen Tagen entstehen auf einer zuvor relativ einheitlichen und defektfreien Schicht bis zu 90 nm hohe Lipid-Anhäufungen, die aber nach einigen weiteren Tagen wieder verschwinden. Die Anhäufungen scheinen von der Rotation der Herstellungsgeschwindigkeit abhängig zu sein, da die Strukturen bei einer Beschichtung mit 8000 rpm nicht entstehen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass diese kuppelförmigen Gebilde nur entstehen können, weil sich relativ viel Phospholipidmaterial auf dem Silizium-Wafer befindet. Die Kraftmessungen

ergeben, dass die Multischicht, die mit einer niedrigen Geschwindigkeit hergestellt wurden im Vergleich zur Schicht, die mit höherer Geschwindigkeit aufgetragen wurde, nahezu doppelt so hoch ist. Der Grund für die Lipid-Anhäufungen könnte in der Kopfgruppe begründet sein, die sich von den Kopfgruppen der Phospholipide DOPC und DOPE deutlich unterscheidet. Besonders interessant ist die Tatsache, dass diese Lipid-Anhäufungen trotz ihrer anfänglichen Bildung nicht die thermodynamisch stabilste Struktur zu sein scheinen, da die Gebilde nach einigen Tagen wieder in eine Schichtstruktur übergehen. Ursache für diese mehrfache Änderung der Topographie könnte der Wassergehalt der Schichten bzw. die Luftfeuchtigkeit sein. Es ist bekannt, dass der Polymorphismus der Phospholipide sehr stark vom Wasseranteil abhängt^[72]. Je höher der Wasseranteil, um so beweglicher sind die Phospholipid-Moleküle, und um so geringer ist die Hauptphasenübergangstemperatur. Möglicherweise ändert sich der Phasenzustand von DOPA bereits bei leichten Schwankungen der umgebenden Luftfeuchtigkeit, und diese Veränderung bewirkt die Ausbildung der Lipid-Anhäufungen.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften scheinen die Multischichten des Phospholipids DOPE eine Sonderstellung einzunehmen. Das Herunterfahren und anschließende Herauffahren der Messspitze verursacht bei allen Multischichten eine Lipid-Anhäufung, die, bezüglich der Höhe, vom Alter der Multischichten und vom verwendeten Phospholipid abhängig sind. Die Entstehung dieser Strukturen ist auf eine Wechselwirkung zwischen der Silizium-Spitze des AFMs und den Molekülen des Phospholipids zurückzuführen. Sowohl das Substrat, auf dem die Multischichten adsorbiert sind, als auch die Messspitzen des Rasterkraftmikroskops bestehen aus Silizium. Die meisten Siliziumoberflächen sind mit einer Oxidschicht versehen und besitzen eine starke Hydrophilie. Um diese zu erhöhen, wird die Oberfläche des Silizium-Wafers entsprechend der Ausführung in Kapitel 3.2 mit Methanol und Wasser behandelt (Wasserkontaktwinkel von 62°), wodurch Siliziumdioxid und endständige Silanolgruppen entstehen. Aber auch ohne diese Behandlung weist eine Siliziumoberfläche, wie die der AFM-Spitze, eine deutliche Hydrophilie auf. Durch das Eindringen der Spitze in die Multischichten kommt es, aufgrund der hydrostatischen Anziehung zu einer Wechselwirkung, zwischen hydrophiler Kopfgruppe und den Siliziumdioxid-Gruppen. Die Wechselwirkung ist stark genug, um einen großen Teil der Phospholipidmoleküle aus, ihrer Umgebung herauszuziehen. Dadurch entstehen die Lipid-Anhäufungen. Dabei spielen jedoch nicht nur die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Phospholipid eine Rolle, sondern auch der Phasenzustand der Multischichten und die intermolekularen Wechselwirkungen. Im Fall von DOPA scheint die Anziehung der Spitze gegenüber den interlamellaren

Anziehungskräften relativ hoch zu sein, da sich Lipid-Anhäufungen von einer Höhe mit bis zu 60 nm bilden. Diese nimmt aber im Lauf der Zeit ab, so dass die Anhäufungen nach zehn Tagen nur noch eine Höhe von 30 nm aufweisen. Da sich die Wechselwirkung zwischen den DOPA-Molekülen und der Spitze nicht geändert hat, müssen intermolekulare Kohäsionskräfte die Ursache hierfür sein. Das Schrumpfen der Lipid-Gebilde könnte auf eine Aushärtung der Schichten zurückgeführt werden. Bedingt durch eine Alterung der Schichten, hervorgerufen durch die Verdampfung des Wassers, wächst die Wechselwirkung zwischen benachbarten Phospholipidmolekülen. Einen ähnlichen Verlauf hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung findet man auch bei den Multischichten des Phospholipid DOPC. Kurz nach der Herstellung entstehen Gebilde mit einer Höhe von bis zu 85 nm, was im Vergleich zum DOPA für eine stärkere Wechselwirkung zwischen Spitze und Phospholipid oder für eine schwächere intermolekulare Anziehung spricht. In Abbildung 4-14 ist deutlich zu erkennen, dass die Höhe der Lipid-Anhäufung schnell sinkt. Das lässt den Schluss zu, dass die attraktiven Kräfte zwischen den Molekülen rapide ansteigen. Außerdem zeigt sich, dass die „Aushärtung“ mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 8000 rpm hergestellten Schicht deutlich schneller realisiert werden kann. Der Grund hierfür könnte in der Gesamthöhe der Multischicht liegen. Diese ist um so geringer, je größer die Rotationsgeschwindigkeit bei der Herstellung ist. Im Gegensatz zu DOPA oder DOPC ist bei den DOPE-Multischichten keine zeitliche Änderung der Höhe der Lipid-Anhäufung zu beobachten. Direkt nach der Präparation weisen die Anhäufungen lediglich eine Höhe von 12 nm auf. Da sich dieser Wert im Lauf der Zeit nicht ändert, kann auf diese Weise nicht unterschieden werden, ob der niedrige Wert auf eine schlechtere Wechselwirkung zwischen Spitze und Phospholipid oder auf stärkere intermolekulare Anziehungskräfte zurückzuführen ist. Das Auftreten der in Abbildung 4-18 deutlich ersichtlichen Substruktur lässt vermuten, dass sich die Multischichten aus DOPE in der Zwischenphase befinden. Aufgrund dessen ist der intermolekulare Abstand verringert und die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen erhöht, wodurch sich deutlich geringere Lipid-Anhäufungen als bei den Phospholipiden DOPA und DOPC ausbilden.

Eine sehr interessante und aufschlussreiche Beobachtung kann bei der Auswertung der Kraft-Abstand-Kurven gemacht werden. Bei der Kraftmessung wird der Cantilever mit der Spitze innerhalb von 20 s bis zu einem definierten Punkt heruntergefahren, und anschließend innerhalb von weiteren 20 s wieder in seine Ausgangsposition zurückgeführt. Dabei wird kontinuierlich die Kraft gemessen, die aufgewendet werden muss, um die Spitze nach unten zu fahren. Kurz bevor die Spitze auf ein Hindernis trifft, wirken attraktive Kräfte. Kommt es dann zur Berührung der Messspitze mit einer harten

Oberfläche, so steigt die Kraft stark an. Die Kraft-Abstand-Kurve einer DOPC-Multischicht in Abbildung 4-15 illustriert eine sehr einheitliche Periodizität. Die einzelnen Peaks entsprechen einer Kraft von 6-8 nN und einem Abstand von ungefähr 4,5 nm . I. Pera et al. finden auf ähnliche Weise einen Wert von 5 nN für eine Doppelschicht^[73]. Sie verwenden eine zuvor mit Chrom und Gold beschichtete Spitze, auf die eine Einfachschicht aus Mercapto-Undekanol aufgebracht wird. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei jedem Peak in der Kraft-Abstand-Kurve um eine Doppelschicht handelt. Bestätigt wird diese Annahme durch den ermittelten Abstand zwischen den einzelnen Peaks. Mittels der Topographie-Aufnahmen kann eine Höhe von 4,8 nm für eine Doppelschicht ermittelt werden. Der Vergleich der Literaturwerte für Höhe und Kraft mit den experimentell ermittelten Werten lässt den Schluss zu, dass es sich bei jedem Peak um eine Doppelschicht handelt. Im Fall der Multischichten aus DOPA und DOPE sind die einzelnen Doppelschichten im Kraft-Abstand-Diagramm nicht so eindeutig zu erkennen. Dennoch lassen sich auch dort äquidistante Peaks beobachten. Für diese beiden Phospholipide liegt die aufzuwendende Kraft bei ungefähr 3 nN . Die Diskrepanz bezüglich der mechanischen Stabilität der verschiedenen Phospholipide müssten auf intermolekulare Anziehungskräfte der unterschiedlichen Kopfgruppen zurückzuführen sein, da die hydrophoben Bereiche bei allen drei Lipiden gleich sind. Tabelle 4-1 zeigt die Strukturformeln der Phospholipidkopfgruppen. Das Phospholipid DOPA besitzt analog zu DOPC und DOPE eine negative Ladung am Sauerstoffatom der Phosphatgruppe. Es existiert jedoch keine intramolekulare Gegenladung. Diese Rolle muss beispielsweise von einem Natriumion übernommen werden, so dass sich eine Reihe aus DOPA-Molekülen alternierend aus einem DOPA-Molekül und einem Natrium-Kation zusammensetzt. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Natrium-Ionen ist für das Durchdringen einer solchen Schicht eine deutlich geringere Kraft aufzuwenden als für eine Schicht aus DOPC. Das DOPC-Molekül besitzt eine negative und eine positive Ladung in der Kopfgruppe. Folglich kann bei der elektrostatischen Anziehung zweier Moleküle die negative geladene Phosphatgruppe des einen DOPC-Moleküls mit der positiv geladenen Amingruppe des anderen Moleküls wechselwirken. Dadurch kommt eine stärkere intermolekulare Bindung zustande, was eine bessere mechanische Stabilität zur Folge hat. Obwohl das DOPE-Molekül ebenfalls sowohl eine positiv als auch eine negativ geladene Gruppe beinhaltet, wäre eine ungeladene Grenzstruktur denkbar, bei der die Amingruppe deprotoniert vorliegt, und das Proton die negative Ladung der Phosphatgruppe kompensiert. Dieses Phänomen würde die im Vergleich zum DOPC relativ geringe Durchdringungskraft erklären.

4.2 Partikelbeladene Phospholipidschichten

Im Rahmen dieser Arbeit wird unter anderem die zweidimensionale Selbstorganisation von FeCu- und FeCr-Nanopartikeln auf Phospholipid-Multischichten untersucht. Die Phospholipid-Lösungen werden mit dem Spin-Coating-Verfahren, gemäß Kapitel 3.4.1 auf ein Substrat gebracht, auf das die Nanopartikel aus der Gasphase thermophoretisch abgeschieden werden (Kapitel 3.4.2) und anschließend verschiedenen Nachbehandlungen unterworfen werden (Kapitel 3.4.3). Die Strukturen der Nanopartikel auf oder in den jeweiligen Multischichten werden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops nach Kapitel 3.4.4 untersucht.

A. Terheiden^[70] postulierte einen Mechanismus für die Umhüllung und Einbettung von FePt-Nanopartikeln auf substratgetragenen Phospholipid-Multischichten. Die Organisation und Umhüllung der Nanopartikel erfolgt in fünf Schritten, die, je nach Phasen-zustand des Phospholipids, auch parallel ablaufen können. Der erste Schritt besteht aus der Deposition der Nanopartikel aus der Gasphase auf die Phospholipid-Multischicht, gefolgt von der Organisation der Partikel auf der Lipidoberfläche. Daraufhin sinken die Nanopartikel in die Lipidmultischicht und werden zunächst partiell und anschließend vollständig umhüllt, wobei sie erneut eine Selbstorganisation vollziehen. Im letzten Schritt werden die komplett umhüllten Nanopartikel in die Lipidschicht eingebettet.

4.2.1 Ergebnisse und erste Interpretationen mit FeCr-Nanopartikeln

4.2.1.1 FeCr-Nanopartikel auf DOPA-Multischichten

Die in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Multischichten werden bei einer Temperatur von -10°C mit FeCr-Nanopartikeln belegt. Nach der Deposition der Nanopartikel werden die Heteroschichten (=Multischicht zusammen mit Nanopartikeln) verschiedenen Nachbehandlungen unterzogen. Unter anderem werden die Heteroschichten für mindestens 25 Tage bei einer Temperatur von 25°C einem homogenen Magnetfeld mit einer Magnetfeldstärke von 9 *Tesla* (Feldlinien senkrecht zur Fläche) ausgesetzt, wobei die Proben während der ersten 24 Stunden bei 35°C und atmosphärischer Luftfeuchtigkeit temperiert werden. Um den Einfluss des Magnetfeldes beurteilen zu können, wird eine

Probe lediglich für 24 Stunden bei 35°C und Umgebungsluftfeuchtigkeit temperiert. Zur Einschätzung der Auswirkungen der jeweiligen Nachbehandlungen wird zusätzlich die zweidimensionale Ordnung einer Referenzprobe ohne jegliche Nachbehandlung untersucht.

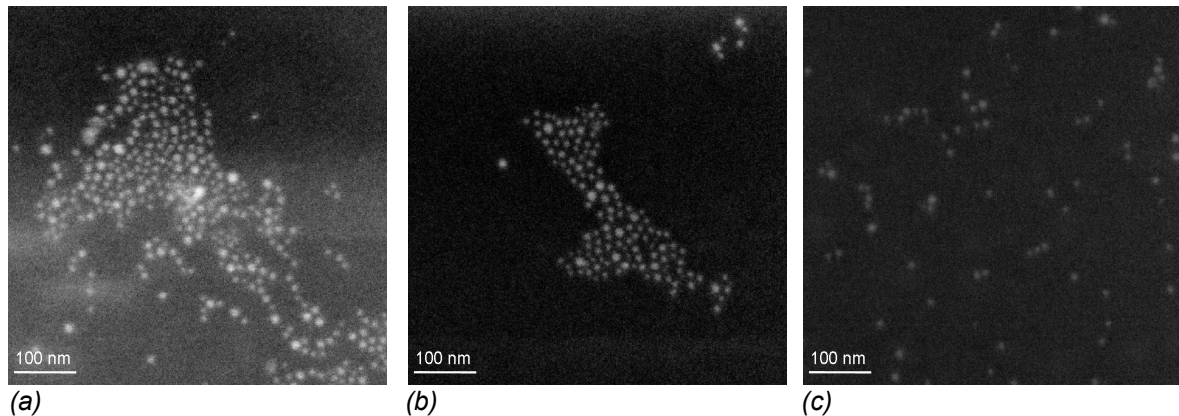


Abbildung 4-21: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCr-Nanopartikeln und DOPA nach unterschiedlichen Nachbehandlungen, (a) ohne Nachbehandlung; (b) Temperierung: 24 h bei 35°C; (c) im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C, anschließend 24 Tage bei Raumtemperatur.

Abbildung 4-21 zeigt die Partikelorganisation von FeCr-Nanopartikeln auf Phospholipid-Multischichten aus DOPA, hergestellt bei 5000 rpm, in Abhängigkeit von der Wahl der Nachbehandlung. Das Bild auf der linken Seite stellt die zweidimensionale Organisation ohne eine Nachbehandlung dar. Es zeigen sich relativ großflächige Ansammlungen der Partikel, wobei sich die Partikel zum Teil äquidistant zueinander anordnen. Durch eine Nachbehandlung für 24 h bei 35°C bilden sich zwar kleinere Strukturen, diese sind dafür wesentlich regelmäßiger angeordnet. Es kann keine entscheidende Veränderung durch die Temperaturerhöhung beobachtet werden. Das könnte an dem Phasenzustand des Phospholipids liegen. Das Phospholipid liegt bei Raumtemperatur in der flüssig-kristallinen Phase vor und besitzt eine Hauptphasenübergangstemperatur von -8°C. Auch eine Temperaturerhöhung hat somit keinen Einfluss auf die Phase. Da die Phospholipidmoleküle in der flüssigkristallinen Phase bereits ihre größte Beweglichkeit besitzen, hat ein Energiebeitrag in Form von einer Temperaturerhöhung keinen weiteren Einfluss auf die Partikelorganisation.

Eine Nachbehandlung in einem externen homogenen Magnetfeld, das senkrecht zur Schichtoberfläche orientiert ist, scheint in diesem Fall eher zu einer statistischen Verteilung der Nanopartikel zu führen.

4.2.1.2 FeCr-Nanopartikel auf DOPE-Multischichten

Die FeCr-Nanopartikel werden, gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.4.2, bei -10°C auf die hergestellten DOPE-Multischichten (Kapitel 3.4.1) thermophoretisch abgeschieden. Die erhaltenen Heteroschichten werden unterschiedlichen Nachbehandlungsmethoden unterzogen. Eine Probe wird einem externen, homogenen Magnetfeld mit einer Magnetfeldstärke von 9 Tesla (Feldlinien senkrecht zur Fläche) ausgesetzt. Während der ersten 24 Stunden wird die Probe bei 35°C und normaler Luftfeuchtigkeit temperiert und anschließend für weitere 24 Tage bei Raumtemperatur und der wetterspezifischen Luftfeuchtigkeit dem Magnetfeld ausgeliefert. Um den Einfluss der Magnetisierung auf die Organisation der Nanopartikel zu überprüfen, wird eine weitere Heteroschicht, nach der Deposition der Nanopartikel, lediglich für 24 Stunden bei 35°C und Atmosphären-Bedingungen in Abwesenheit eines Magnetfeldes temperiert.

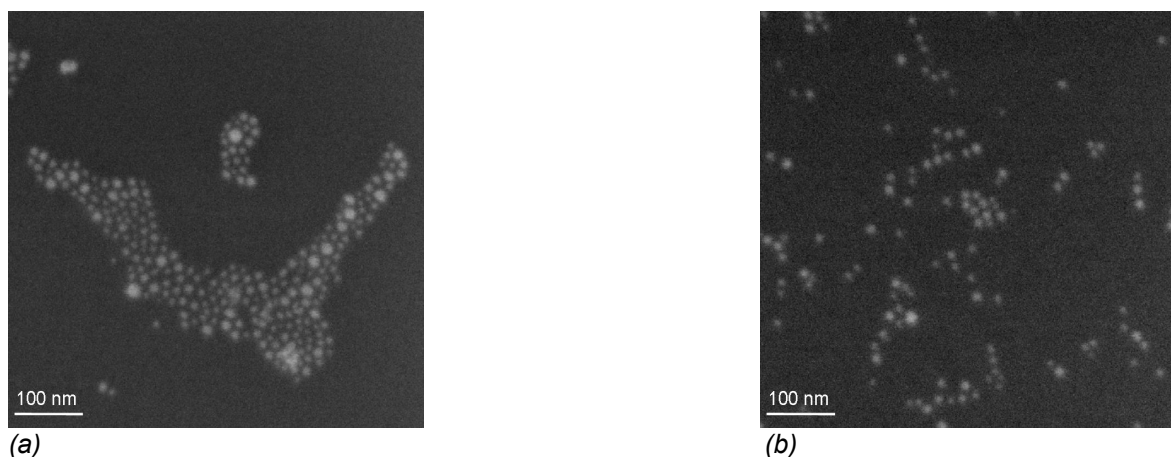


Abbildung 4-22: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCr-Nanopartikeln und DOPE nach unterschiedlichen Nachbehandlungen, (a) Temperierung: 24 h bei 35°C ; (b) im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C , anschließend 24 Tage bei Raumtemperatur.

In Analogie zur Selbstorganisation der FeCr-Nanopartikel auf DOPA (Abbildung 4-21) zeigen sie auch auf den DOPE-Multischichten eine Verschlechterung der zweidimensionalen Ordnung nach Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes (vgl. Abbildung 4-22). Während eine zweidimensionale Anordnung von 100 der Partikel nach einer 24-stündigen Temperierung bei 35°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% realisiert werden kann, bricht diese Struktur in Gegenwart eines Magnetfeldes, das senkrecht zur Schichtoberfläche steht, zusammen. Es bilden sich bevorzugt Ketten und vereinzelt Gruppen aus maximal zehn Nanopartikeln.

4.2.1.3 FeCr-Nanopartikel auf DOPC-Multischichten

Alle in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Multischichten werden bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit FeCr-Nanopartikeln belegt. Die Heteroschichten werden in einem externen Magnetfeld für die ersten 24 Stunden bei 35°C und unter atmosphärischen Bedingungen temperiert und für weitere 24 Tage bei Raumtemperatur einer Magnetfeldstärke von 9 Tesla ausgesetzt. Ob eine mögliche Magnetisierung der Nanopartikel die zweidimensionale Organisation der FeCr-Partikel beeinflussen kann, wird überprüft in dem eine Probe für 24 Stunden bei 35°C in Abwesenheit des Magnetfeldes temperiert wird. Um die Auswirkung einer Nachbehandlung beurteilen zu können, wird eine Referenzprobe nach der Deposition der Nanopartikel ohne weitere Nachbehandlung charakterisiert.

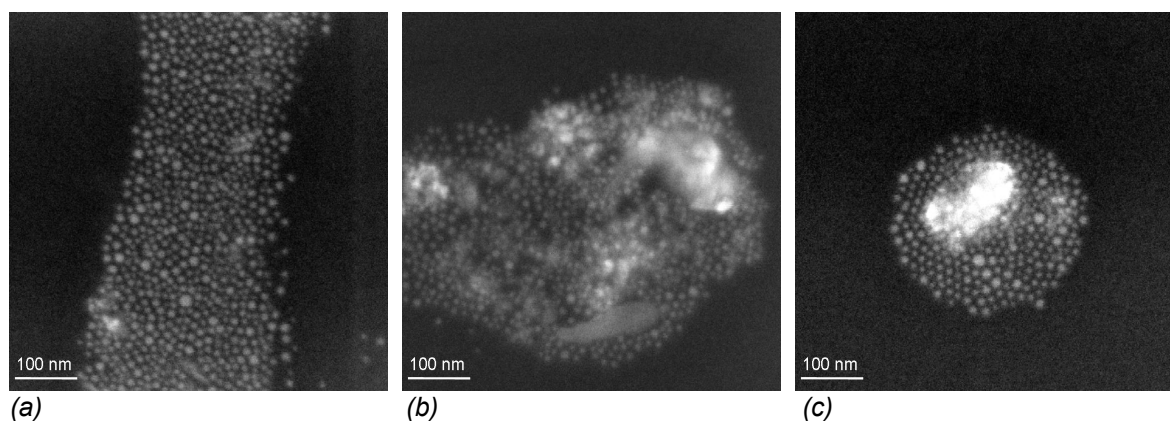


Abbildung 4-23: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCr-Nanopartikeln und DOPC nach unterschiedlichen Nachbehandlungen, (a) ohne Nachbehandlung; (b) Temperierung: 24 h bei 35°C ; (c) im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C , anschließend 24 Tage bei Raumtemperatur.

Abbildung 4-23 stellt die Partikelorganisation nach (a) keine Nachbehandlung, (b) einer Temperierung für 24 Stunden bei 35°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit und (c) nach einer 25-tägigen Behandlung in einem homogenen Magnetfeld dar. Man erkennt deutlich, dass sich, unabhängig von der Wahl der Nachbehandlung, sehr große, zweidimensional organisierte Gruppen bilden, in denen die Partikel alle einen ähnlichen Abstand zueinander einnehmen. Die FeCr-Nanopartikel der Heteroschichten, die einer Nachbehandlung ohne Magnetfeld unterzogen wurden (Abbildung 4-23 (a) und (b)), zeigen keine besondere Ordnung. Die Partikel, die dem Magnetfeld ausgesetzt worden sind, zeigen in relativ großen Bereichen eine geordnete, hexagonale Struktur. Unter der Annahme, dass es sich um superpara- oder ferromagnetische Partikel mit einem magnetischen Moment

handelt, kann diese Ordnung mit Hilfe sich abstoßender, parallel ausgerichteter Momente erklärt werden. Durch das externe Magnetfeld, das senkrecht zur Schichtebene angelegt wird, stoßen sich benachbarte Teilchen aufgrund abstoßender magnetischer Wechselwirkungen ab. Dadurch entsteht eine hochsymmetrische, hexagonale Ordnung.

4.2.2 Ergebnisse und erste Interpretationen mit FeCu-Nanopartikeln

4.2.2.1 FeCu-Nanopartikel auf DOPA-Multischichten

FeCu-Nanopartikel werden gemäß Kapitel 3.4.2 bei -10°C auf DOPA-Multischichten (Kapitel 3.4.1) deponiert. Die erhaltenen Heteroschichten werden unterschiedlichen Nachbehandlungsmethoden unterzogen. Dabei wird eine Probe einem externen homogenen Magnetfeld mit einer Magnetfeldstärke von 9 *Tesla* ausgesetzt. Während der ersten 24 Stunden wird die Probe bei 35°C und normaler Luftfeuchtigkeit temperiert und anschließend für weitere 7 Tage bei Raumtemperatur und wetterspezifischer Luftfeuchtigkeit dem Magnetfeld ausgesetzt. Um den Einfluss der Magnetisierung auf die Organisation der Nanopartikel zu überprüfen, wird eine Heteroschicht, nach der Deposition der Nanopartikel, für 24 Stunden bei 35°C und Atmosphäre in Abwesenheit eines Magnetfeldes temperiert. Zur Einschätzung der Auswirkungen der jeweiligen Nachbehandlungen wird die zweidimensionale Ordnung einer Referenzprobe ohne jegliche Nachbehandlung charakterisiert.

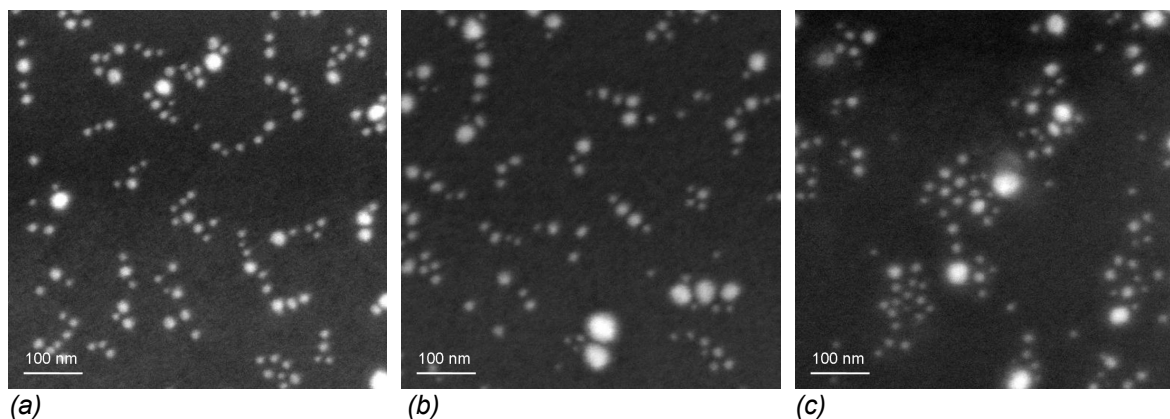


Abbildung 4-24: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCu-Nanopartikeln und DOPA nach unterschiedlichen Nachbehandlungen, (a) ohne Nachbehandlung; (b) Temperierung: 24 h bei 35°C ; (c) im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C , anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur.

Abbildung 4-24 zeigt die Partikelorganisation, beeinflusst durch die entsprechenden Nachbehandlungsschritte. Auf den ersten Blick fällt die Polydispersität der FeCu-Nanopartikel, bedingt durch die Wahl der Präparationsmethode, auf. Die Bilder 4-24 (a) und (b) zeigen keinen merklichen Unterschied in der Anordnung. Die Partikel organisieren sich größtenteils in Ketten, was einer eindimensionalen Anordnung entspricht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Temperierung keinen Einfluss auf die Anordnung der Nanopartikel hat. Das Phospholipid DOPA hat seinen Hauptphasenübergang bei -8°C und liegt somit bei Raumtemperatur in der flüssigkristallinen Phase vor. Eine Temperaturerhöhung hat keine Auswirkung auf den Phasenzustand des Lipids und somit auch keinen Einfluss auf die Beweglichkeit der Nanopartikel in der Multischicht. Im Gegensatz dazu zeigt die REM-Aufnahme nach der Behandlung im externen Magnetfeld eine Änderung in der Nanopartikelstruktur (Abbildung 4-24 (c)). Es bildet sich eine zweidimensionale, zum Teil hexagonale Struktur aus, wobei sich lediglich kleine Gruppen bilden. In der Mitte des Bildes befinden sich einige monodisperse Partikel, die eine fast regelmäßige hexagonale Anordnung eingenommen haben. Hinzu kommt, dass es den Anschein macht, als ob diese Partikel im Vergleich zu den Partikeln, die keine Nachbehandlung im Magnetfeld erfahren haben, einen größeren Abstand zu einander einnehmen. Letzteres kann auf die orthogonale Orientierung des Magnetfeldes zur Substratoberfläche zurückgeführt werden. Die magnetischen Spins der Nanopartikel richten sich dadurch parallel zueinander aus, erfahren abstoßende Kräfte und nehmen einen größeren Abstand zueinander ein. Diese Organisation kann jedoch beim Verlassen der Probe aus dem Bereich des homogenen Feldes zerstört werden. Beim Herausnehmen der Heteroschicht aus dem Magnetfeld gelangt die hexagonale Struktur der Nanopartikel durch einen sehr inhomogenen Teil des Magneten, wodurch die Spins der Nanopartikel ihre Orientierung verlieren und dadurch auch ihre hochsymmetrische Struktur. Theoretisch müsste sich, unabhängig vom verwendeten Phospholipid, eine hochsymmetrische Anordnung der magnetischen Nanopartikel in einem homogenen Magnetfeld ausbilden. A. Terheiden^[70] hat diesen Effekt bei FePt-Nanopartikel auf einer Phospholipid-Multischicht von DOPC gefunden. Bei der thermophoretischen Abscheidung der Nanopartikel erfolgt zwischen den Nanopartikeln und den hydrophilen Kopfgruppen der Phospholipide eine Wechselwirkung. Die Partikel werden von einer Monoschicht aus Lipid umhüllt. Diese eingehüllten Nanopartikel nehmen dann eine meist hexagonale Struktur ein, wobei der Abstand der Partikel von der Nachbehandlung abhängt.

Wäre es möglich, diese einmal eingestellte Struktur zu fixieren, so dass der Bereich des inhomogenen Feldes keine Zerstörung zur Folge hätte, könnte diese Organisation

abgebildet werden. Ein passender Ansatz könnte die in Kapitel 4.1 nachgewiesene, zeitlich bedingte Aushärtung der Multischichten darstellen. Durch einen Wasserverlust sollte die Multischicht mit der Zeit an mechanischer Stabilität gewinnen. Das könnte dazu führen, dass die hexagonale Struktur, die sich im Magnetfeld ausgebildet hat, beim Durchlaufen des inhomogenen Teils des Magneten keinen Schaden nimmt. Aber aufgrund fehlender Probenpräparationen konnten dazu keine Untersuchungen angestellt werden.

4.2.2.2 FeCu-Nanopartikel auf DOPE-Multischichten

Alle in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Multischichten werden bei einer Temperatur von -10°C mit FeCu-Nanopartikeln belegt. Die Heteroschichten werden in einem externen Magnetfeld für 24 Stunden unter atmosphärischen Bedingungen bei 35°C temperiert und dann für weitere 7 Tage bei Raumtemperatur einer Magnetfeldstärke von 9 Tesla ausgesetzt. Ob eine mögliche Magnetisierung der Nanopartikel die zweidimensionale Organisation der FeCu-Partikel beeinflussen kann, wird überprüft indem eine Probe für 24 Stunden bei 35°C temperiert wird. Um die Auswirkung der Nachbehandlungen beurteilen zu können, wird eine Referenzprobe nach der Deposition der Nanopartikel ohne weitere Bearbeitung elektronenmikroskopisch untersucht.

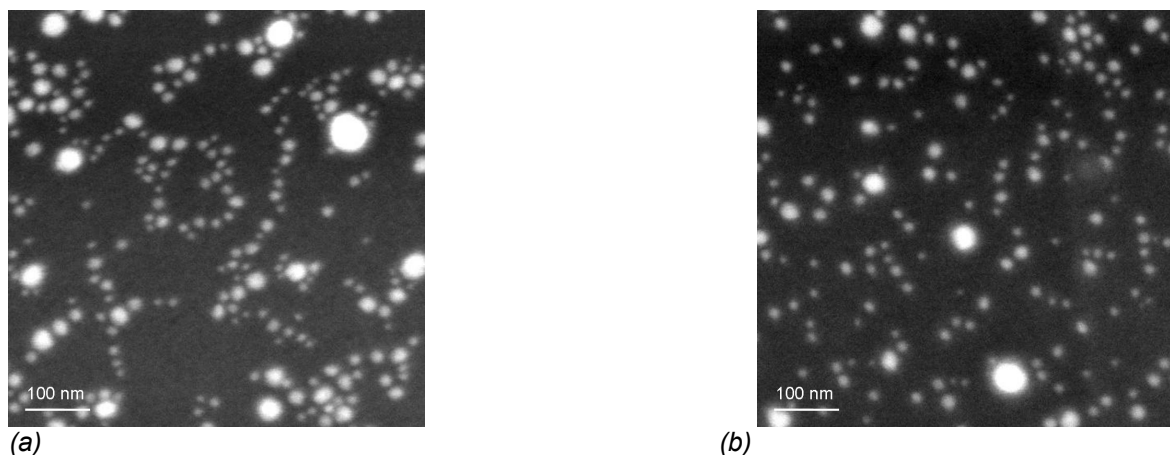


Abbildung 4-25: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCu-Nanopartikeln und DOPE nach unterschiedlichen Nachbehandlungen, (a) Temperierung: 24 h bei 35°C ; (b) im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C , anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur.

In Abbildung 4-25 besteht kaum ein Unterschied zwischen der Anordnung der

Nanopartikel vor und nach der Behandlung im homogenen Magnetfeld. Die FeCu-Partikel weisen eine erhebliche Polydispersität auf. Das linke Bild, aufgenommen nach einer Temperierung bei 35°C, zeigt neben einigen kettenartigen Formation auch kleine, zweidimensionale Anordnungen. Die Struktur, die durch den Einfluss eines homogenen Magnetfeldes entstanden ist, zeigt nur wenige kettenartig organisierte Bereiche. Die Anordnung der Partikel erinnert an eine statistische Verteilung, die entsteht, wenn keine Phospholipid-Multischicht anwesend ist. Für das Phospholipid DOPE lässt sich kein Einfluss des Magnetfeldes feststellen.

4.2.2.3 FeCu-Nanopartikel auf DOPC-Multischichten

Die in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Multischichten werden bei einer Temperatur von -10°C mit FeCu-Nanopartikeln belegt. Nach der Deposition der Nanopartikel werden die Heteroschichten verschiedenen Nachbehandlungen unterzogen. Unter anderem werden die Heteroschichten für mindestens acht Tage bei einer Temperatur von 25°C einem homogenen Magnetfeld mit einer Magnetfeldstärke von 9 *Tesla* ausgesetzt, wobei die Proben während der ersten 24 Stunden bei 35°C und atmosphärischer Luftfeuchtigkeit temperiert werden. Um den Einfluss des Magnetfeldes beurteilen zu können, wird eine Probe lediglich für 24 Stunden bei 35°C und Umgebungsluftfeuchtigkeit temperiert. Zur Einschätzung der Auswirkungen der jeweiligen Nachbehandlungen wird zusätzlich die zweidimensionale Ordnung einer Referenzprobe ohne jegliche Nachbehandlung charakterisiert.

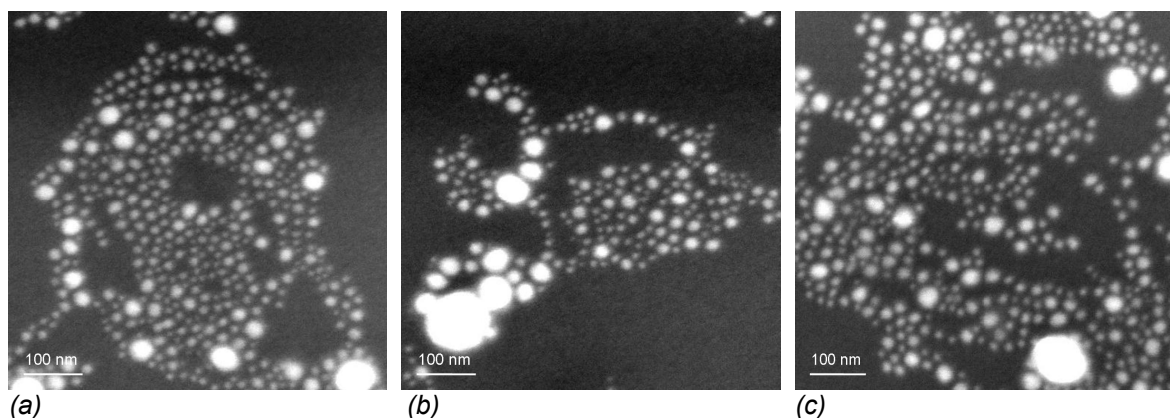


Abbildung 4-26: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCu-Nanopartikeln und DOPC nach unterschiedlichen Nachbehandlungen, (a) ohne Nachbehandlung; (b) Temperierung: 24 h bei 35°C; (c) im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C, anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur.

Abbildung 4-26 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikelorganisationen ohne Nachbehandlung (a), nach einer 24-stündigen Temperierung bei 35°C (b) und nach einer mehrtägigen Lagerung in einem homogenen Magnetfeld (c). Die Anordnung der Partikel direkt nach der Herstellung weist eine zweidimensionale Struktur auf, bei der die Partikel zueinander diffundieren und einen bestimmten Abstand einnehmen. Dabei scheinen Bewegungen der Nanopartikel auf der Lipidschicht im Fall des Phospholipids DOPC unabhängig von der hier gewählten Nachbehandlung zu sein. Es bilden sich relativ große, zweidimensional organisierte Bereiche aus. Die Behandlung im homogenen Magnetfeld hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Partikelanordnung.

4.2.3 Diskussion der Ergebnisse zur Partikelorganisation

Bezüglich der Partikelorganisation der FeCr- und FeCu-Nanopartikel können sowohl ein- als auch zweidimensionale Strukturen beobachtet werden. Die REM-Aufnahmen der Nanopartikel lassen zwischen FeCr und FeCu deutliche Unterschiede erkennen. So sind die Partikeldurchmesser für FeCr im Durchschnitt erheblich kleiner und die Partikelverteilung ist erheblich enger. Das könnte der Grund dafür sein, dass FeCr-Nanopartikel in Abwesenheit des externen Magnetfeldes und unabhängig vom verwendeten Phospholipid nur zweidimensionale Strukturen ausbilden können, während die FeCu-Nanopartikel auf DOPA und DOPE eindimensionale Ketten bilden. Da die FeCu-Nanopartikel größer sind, ist ihre Beweglichkeit auf der Phospholipid-Multischicht eingeschränkt, so dass sich nur die einfachste Struktur bilden kann. Die AFM-Aufnahmen und die daraus abgeleiteten mechanischen Eigenschaften der Phospholipid-Multischichten aus DOPA und DOPE lassen erkennen, dass beide Lipide größere intermolekulare Wechselwirkungen besitzen, als die Multischichten aus DOPC. Daher kann auf DOPC auch im Fall der FeCu-Nanopartikel eine zweidimensionale Organisation nachgewiesen werden. Die intermolekularen und interlamellaren Kräfte innerhalb der DOPC-Multischichten sind wesentlich kleiner als die von DOPA und DOPE. Das ist der Grund dafür, dass sich die Nanopartikel, unabhängig von ihrer Größe, relativ gut in der weichen Materie bewegen und flächige Strukturen bilden können. Im Umkehrschluss kann man sagen: je stärker die intermolekularen Wechselwirkungen der Phospholipide sind, um so schlechter können sich die Nanopartikel in der Schicht bewegen. Bezüglich der Bewegung der Partikel kann auch eine Größenabhängigkeit beobachtet werden. Die

FeCr-Nanopartikel bilden unabhängig vom Phospholipid zweidimensionale Strukturen, da die Partikel sehr klein sind, und eine geringere Barriere für die Bewegung der Partikel überwunden werden muss. Für die größeren FeCu-Nanopartikel ist die Barriere wesentlich größer, so dass auf DOPA und DOPE nur kettenartigen Strukturen gebildet werden können.

Der Einfluss des externen, homogenen Magnetfeldes hat nur im Fall von FeCu-Nanopartikeln auf DOPA-Multischichten den von A. Terheiden für FePt-Nanopartikel auf DOPC-Multischichten nachgewiesenen Effekt^[70]. Durch die gleichmäßig ausgerichteten magnetischen Momente stoßen sich benachbarte Partikel gegenseitig ab und nehmen einen größeren Abstand zueinander ein. Bei DOPC und DOPE kann dieser Effekt nicht beobachtet werden. Dafür könnte die sehr fluide Natur der DOPC-Multischichten verantwortlich sein. Während die Heteroschichten dem Magnetfeld ausgesetzt sind, entsteht eine hochsymmetrische, hexagonale Struktur, die aber beim Verlassen des Magnetfeldes, aufgrund des flüssigkristallinen Charakters des Phospholipids wieder zusammenbricht, da die bereits erreichte Struktur nicht ausreichend fixiert werden kann.

5 Dreidimensionale Selbstorganisation von Nanopartikeln

5.1 Charakterisierung der Nanoemulsionen

Bei der Selbstorganisation von Nanopartikeln kann davon ausgegangen werden, dass diese sich entweder in der wässrigen oder der organischen Phase aufhalten. Daher spielt die Struktur der Nanoemulsionen, die als Templat für die Partikelorganisation dienen soll, eine entscheidende Rolle. Zu Beginn wird eine bikontinuierliche Struktur für die von Kemira hergestellten Nanoemulsionen postuliert. Um das vorhergesagte Strukturmodell zu bestätigen bzw. zu widerlegen, wird sich der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie mit gepulsten Feldgradienten (PFG-NMR) bedient. Aus den ermittelten Diffusionskoeffizienten und dem Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten (Öl, Surfactant und Wasser) können Rückschlüsse über die räumliche Anordnung gezogen werden. Die verwendete Pulssequenz für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten ist komplex (siehe Abbildung 5-1).

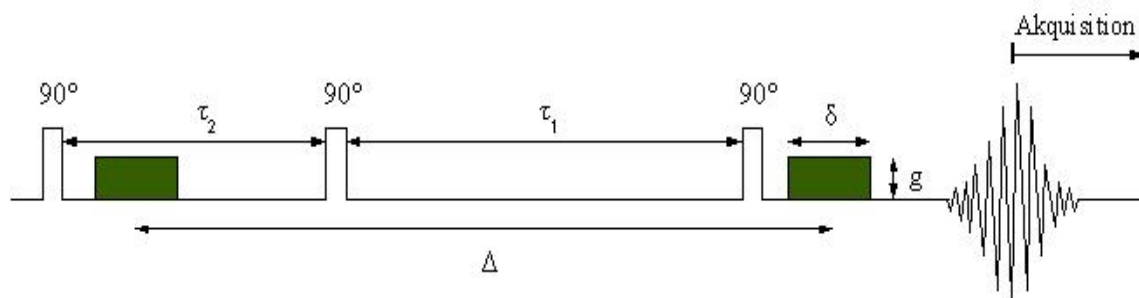


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Pulssequenz des Stimulated-Echo-Experiments (PFG-STE).

Das in dieser Arbeit eingesetzte Diffusions-Experiment ist das sogenannte Stimulated-Echo, welches neben dem Hahn-Echo das am häufigsten angewandte Verfahren für die Bestimmung der Diffusionseigenschaften von Flüssigkeiten in Verbindung mit der NMR ist. Die Pulssequenz des Stimulated-Echo ist dann von Vorteil, wenn relativ lange Diffusionszeiten Δ beobachtet werden sollen. Im Gegensatz zum Hahn-Echo Experiment, bei dem während des gesamten Experiments T_2 -Relaxation auftritt, wodurch die

maximale Diffusionszeit Δ stark eingeschränkt ist ($\Delta_{\max} \approx T_2$), findet beim Stimulated-Echo nur während τ_2 , und somit nur während eines kleinen Teils von Δ , T_2 -Relaxation statt und in der restlichen Zeit τ_1 nur die T_1 -Relaxation ($\Delta_{\max} \approx T_1$). Die Spin-Spin-Relaxation T_2 ist in den meisten Fällen deutlich schneller als die Spin-Gitter-Relaxation T_1 , wodurch die obere Grenze der Diffusionszeit beim Stimulated-Echo-Experiment größer wird.

Durch zusätzliche Magnetfeldgradienten g , die während zweier kurzer Zeitintervalle δ durch ein inhomogenes ortsabhängiges Magnetfeld ($g \cdot z$) in z -Richtung erzeugt werden, findet eine Ortskodierung statt. Die Positionen der Feldgradientenpulse sind in Abbildung 5-1 grün dargestellt. Die Larmorfrequenz der Spins wird durch den Einsatz der Feldgradienten und der damit verbundenen Abwesenheit eines homogenen Magnetfeldes ortsabhängig.

Abbildung 5-1 lässt sich wie folgt erklären: der erste 90° -Radiofrequenz-Puls dreht die Spins der Protonen aus der z -Achse in die xy -Ebene und bringt sie gewissermaßen in ihre Ausgangsposition. Nun wirkt der Gradient auf die Spins und bewirkt eine ortsabhängige Larmorfrequenz, wodurch der magnetische Vektor der Spins gedreht wird. Bei der anschließenden Bewegung der Spins und damit auch der Bewegung der Substanz, ändert sich die Position der Spins nicht, da während dieser Zeit Δ keine Gradienten wirken. Der folgende 90° -Puls dreht die Spins um die x -Achse auf die $-z$ -Achse. Dort wirkt dann keine T_2 -Relaxation mehr, sondern nur noch die Spin-Gitter-Relaxation. Der nächste 90° -Radiofrequenz-Puls dreht die Spins wieder in die xy -Ebene und kehrt damit die Wirkung der Gradienten um, so dass die vom zweiten Gradientenpuls ausgeübte Kraft exakt in die andere Richtung wirkt. Das bedeutet, dass die Spins, die sich entweder gar nicht bewegen oder sich nach Ablauf der Diffusionszeit an exakt der gleichen Position befinden, wieder in die Ausgangsposition gebracht werden. Diese Spins zeigen bei der Akquisition keine Verringerung der Signalintensität. Auf die Spins, die sich in der Diffusionszeit Δ von ihrer Startposition entfernt haben, wirkt eine andere Kraft. Im Fall einer stärker wirkenden Kraft wird der Spin über seine Ausgangsposition hinaus, im Fall einer schwächer wirkenden Kraft nicht bis zu seiner Ausgangsposition gedreht. Es resultiert ein Winkel Φ zwischen der Ausgangs- und der Endposition des Spins. Bei der Akquisition spielt dieser Winkel eine große Rolle. Je größer der Winkel, und somit je größer die Bewegung des Spins, um so kleiner ist die detektierte Signalintensität. Da der Winkel Φ proportional zur zurückgelegten Wegstrecke des Spins und des Protons ist,

kann aus der Abnahme des NMR-Signals die in der Zeit Δ zurückgelegte Strecke bestimmt werden.

$$\Phi = \gamma \cdot \delta \cdot g \cdot \Delta z \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Die Gradientenpulslänge δ gibt an, wie lange die Kraft auf die Spins wirkt, und das Feld $g \cdot z$ ist ein Maß für die Kraft, die zum Drehen der Spins aufgewendet werden kann. Bei freier Diffusion gilt:

$$\langle \Delta z^2 \rangle = 6D\Delta \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Um den Diffusionskoeffizienten D einer Substanz zu ermitteln, werden mehrere Experimente mit steigendem Gradienten durchgeführt. Mit folgender Auswertgleichung und der Auftragung der Signalintensität gegen das Produkt $\gamma^2 \delta^2 g^2 (\Delta - 1/3 \delta)$, kann aus der Steigung der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

$$\frac{E(g)}{E(0)} = e^{-\gamma^2 \delta^2 g^2 D (\Delta - \frac{1}{3} \delta)} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit können Aussagen darüber gemacht werden, ob die entsprechende Komponente (Wasser, Öl oder Surfactant) kontinuierlich oder eingeschlossen vorliegt. Ist die Diffusion unabhängig von der Diffusionszeit, so können die Moleküle frei im Raum diffundieren.

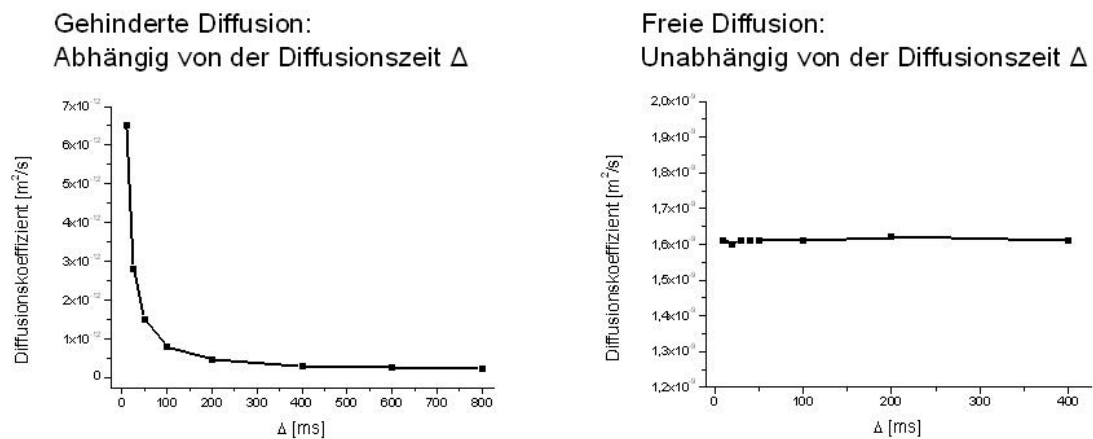


Abbildung 5-2: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit für freie und gehinderte Diffusion.

Wenn die Diffusion in einem System durch Hindernisse wie Partikel, Wände oder Polymere behindert wird, so zeigt sich in Abhängigkeit von der Diffusionszeit ein gegenüber der freien Diffusion verändertes Bild. Bei Betrachtung der Moleküle im Inneren eines eingeschlossenen Systems z.B. im Inneren einer Kapsel, so entfernen sie sich bei kurzen Diffusionszeiten, gemäß Gleichung 5-2, nur wenig von ihrem Ausgangsort. Ist die Kapsel ausreichend groß ($r \gg \sqrt{6D\Delta}$), stehen die wenigsten Moleküle in Kontakt mit der Wand, und der gemessene Diffusionskoeffizient entspricht dem der freien Diffusion. Mit steigender Diffusionszeit Δ haben mehr Moleküle die Möglichkeit mit der Kapselwand in Kontakt zu kommen, wodurch der gemessene Diffusionskoeffizient abnimmt (vgl. Abbildung 5-2).

Nachdem die Struktur der Nanoemulsionen mit Hilfe der STE-PFG-NMR ermittelt worden ist, werden weitere Eigenschaften wie das Verhalten beim Verdünnen mit Wasser, das Verhalten beim Aufkonzentrieren und der Einfluss der Temperatur auf die Struktur untersucht.

5.1.1 Nanoemulsion SNM

Die Nanoemulsion SNM besteht aus dem Öl Miglyol 812 N, dem Surfactant STE 20 und Wasser. Um die Diffusion der einzelnen Komponenten zu charakterisieren, müssen zuerst die ^1H -NMR-Signale den Protonen in den Molekülen zugeordnet werden. Wie in der Literatur beschrieben, können insgesamt sieben Signale für das Miglyol 812 N beobachtet werden^[74]. Es handelt sich hierbei um die Signale bei 0,6 ppm, 1 ppm, 1,3 ppm, 2 ppm, 3,8 ppm, 4 ppm und 4,9 ppm. Das breite Signale bei 3,3 ppm resultiert aus den Protonen des Surfactants STE 20 und der Peak bei 4,8 ppm stellt die Protonen des Wassers dar.

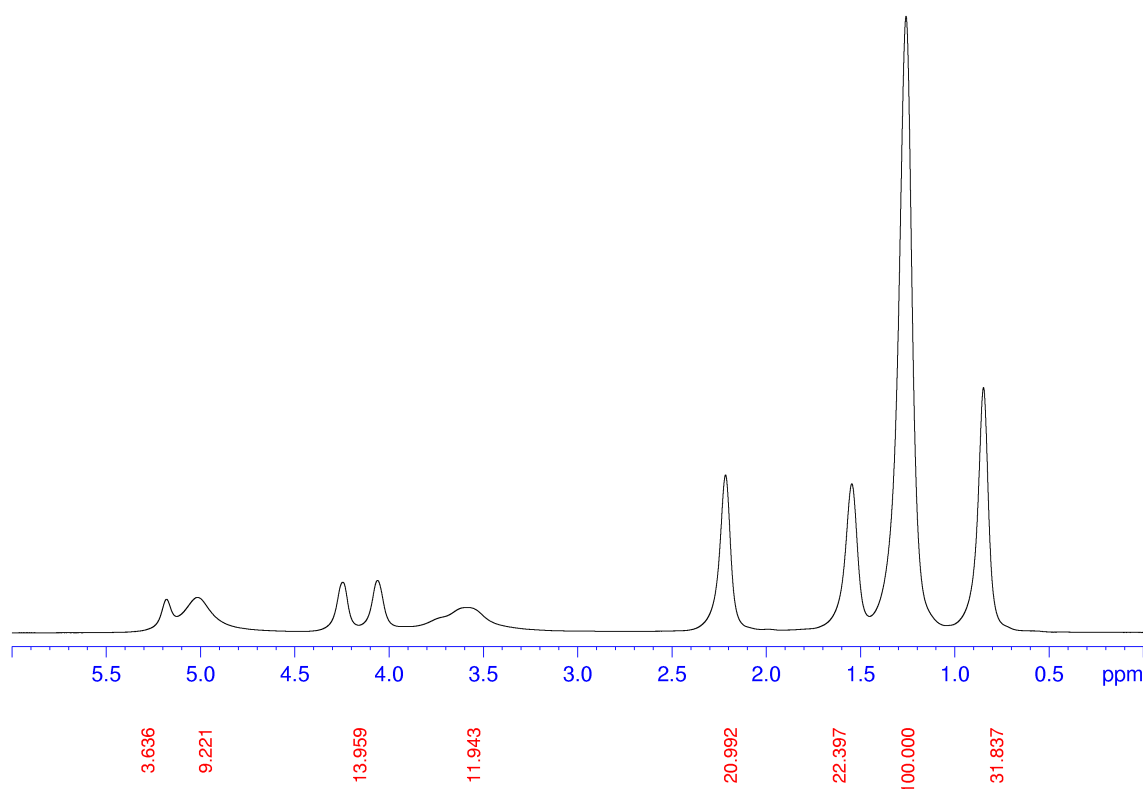


Abbildung 5-3: ^1H -Spektrum der Nanoemulsion SNM.

5.1.1.1 Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse der Nanoemulsion SNM

Für die Auswertung der PFG-NMR-Experimente wird die Signalintensität eines Peaks jeder Komponente in Abhängigkeit von der Gradientenstärke beobachtet. Dazu werden für das Öl der Peak bei 1 ppm, für den Surfactant der Peak bei 3,3 ppm und für das Wasser der Peak bei 4,8 ppm ausgewählt. Wird der Logarithmus der Signalintensität gegen das Produkt aus dem gyromagnetischen Verhältnis, der Gradientenpulslänge, der Magnetfeldgradienten und der Diffusionszeit aufgetragen, so ergibt sich ein Graph, der das Diffusionsverhalten der entsprechenden Komponente widerspiegelt. Anhand der Form des Graphen kann ermittelt werden, ob es sich um einen oder mehrere Diffusionskoeffizienten handelt.

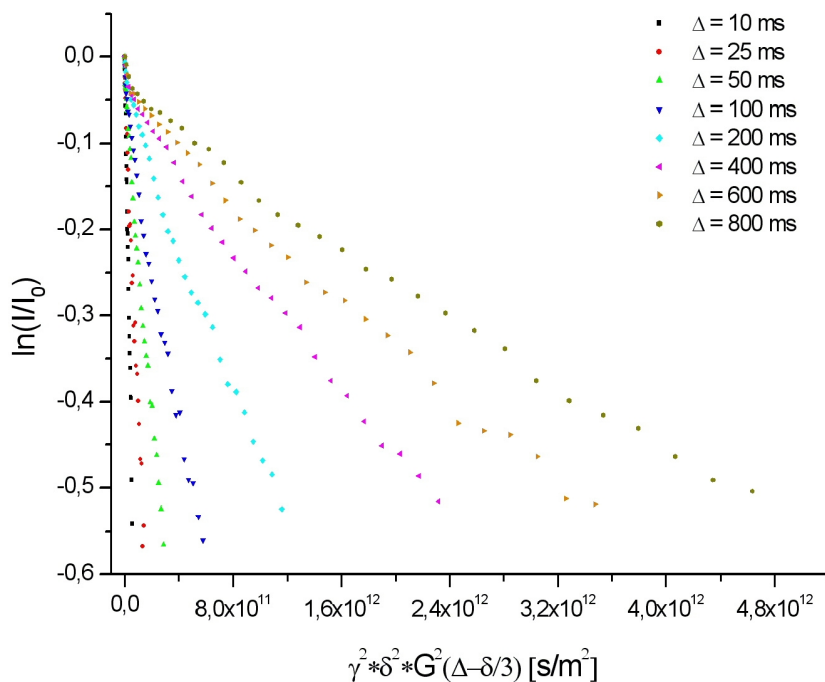


Abbildung 5-4: Echozerfallskurven des Öls der Nanoemulsion SNM bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Die Steigung jeder Kurve entspricht dem Diffusionskoeffizienten des Öls bei der entsprechenden Diffusionszeit. Abbildung 5-4 illustriert die Echozerfallskurven des Öls mit steigenden Diffusionszeiten. Das Auffächern der Kurven und die damit verbundenen abnehmenden Diffusionskoeffizienten deuten an, dass das Diffusionsverhalten dieser Komponente eine deutliche Abhängigkeit von der Diffusionszeit zeigt. In Abbildung 5-5 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

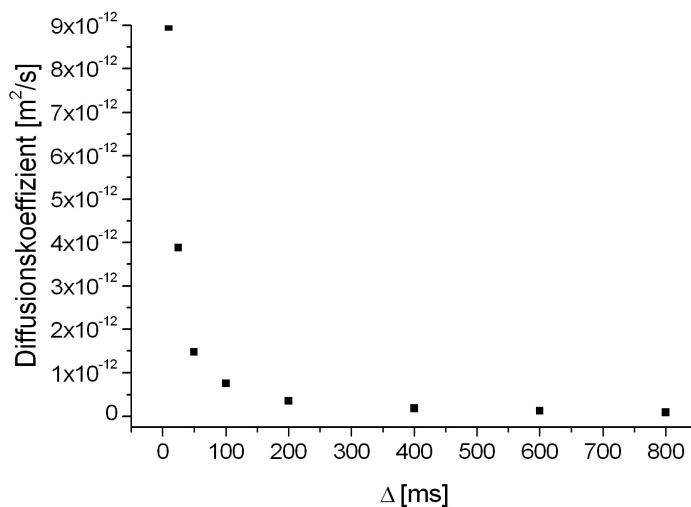


Abbildung 5-5: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Öl-Komponente der Nanoemulsion SNM.

Dieser Kurvenverlauf ist charakteristisch für eine gehinderte Diffusion. Das bedeutet, dass das Öl eingeschlossen vorliegt und deshalb nicht frei diffundieren kann. Damit ist die anfänglich postulierte Struktur einer bikontinuierlichen Emulsion bereits widerlegt. Würde es sich um eine bikontinuierliche Struktur handeln, dann wäre der Diffusionskoeffizient unabhängig von der beobachteten Diffusionszeit, und die Kurve hätte keinen asymptotischen Verlauf, sondern entspräche einer Geraden. Neben der eingeschlossenen Komponente kann im Anfangsbereich der Kurven in Abbildung 5-4 auch eine kontinuierliche Phase ausgemacht werden. Dort ist die Steigung deutlich größer, und sie ist unabhängig von der Diffusionszeit. Berechnungen zufolge handelt es sich um 6% des Öls, das frei diffundieren kann. Somit liegt die Komponente Öl zu 94% eingeschlossen vor und kann nicht frei diffundieren.

Die Beobachtung des Diffusionsverhaltens des Wassers weist andere Merkmale auf. Die Echozerfallskurven der Wasserkomponente haben eine deutlich andersartige Gestalt. Abbildung 5-6 illustriert die Abnahme der Echosignalintensität des Wassersignals in Abhängigkeit der Gradientenstärke. Im Gegensatz zum Echozerfall des Öls zeigt sich beim Wasser keine Auffächerung, bei der die kürzeste Diffusionszeit die größte Steigung hat. Es ist eine leichte Aufspaltung der einzelnen Kurven zu beobachten, die jedoch nicht für eine gehinderte Diffusion spricht.

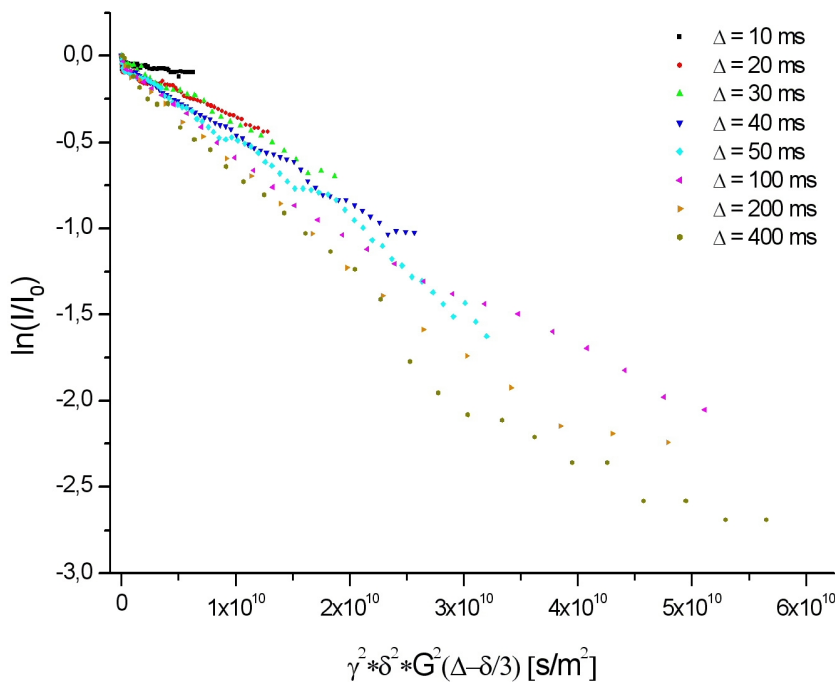


Abbildung 5-6: Echozerfallskurven des Wassers der Nanoemulsion SNM bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Die Echozerfallskurven liegen nicht alle auf einer Linie, aber sie verlaufen relativ dicht beieinander. Das lässt darauf schließen, dass es sich bei der Komponente Wasser um eine kontinuierliche Phase handelt, in der die Wassermoleküle frei diffundieren können. Es zeigt sich nur eine sehr geringe, fast zu vernachlässigende Abhängigkeit des Echozerfalls von der Diffusionszeit. Anhand der Steigung der Geraden kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Im Fall des Wassers liegt er bei $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und ist damit 50 mal kleiner als der Diffusionskoeffizient von reinem Wasser, der bei $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt. Daraus ergibt sich, dass das Wasser zum einen frei im Raum diffundieren kann, zum anderen jedoch deutlich langsamer diffundiert. Folglich erfährt das Wasser in der Nanoemulsion SNM eine gewisse Behinderung hinsichtlich der Diffusion.

Dadurch ist nachgewiesen, dass die Komponente Öl eingeschlossen ist und die Komponente Wasser frei diffundieren kann, so dass bei der von Kemira hergestellten Nanoemulsion eine klassische Emulsion vorliegt. Der Umstand, dass die kontinuierliche Phase lediglich 3% ausmacht, legt die Vermutung nahe, dass es sich um eine hochkonzentrierte Emulsion handelt.

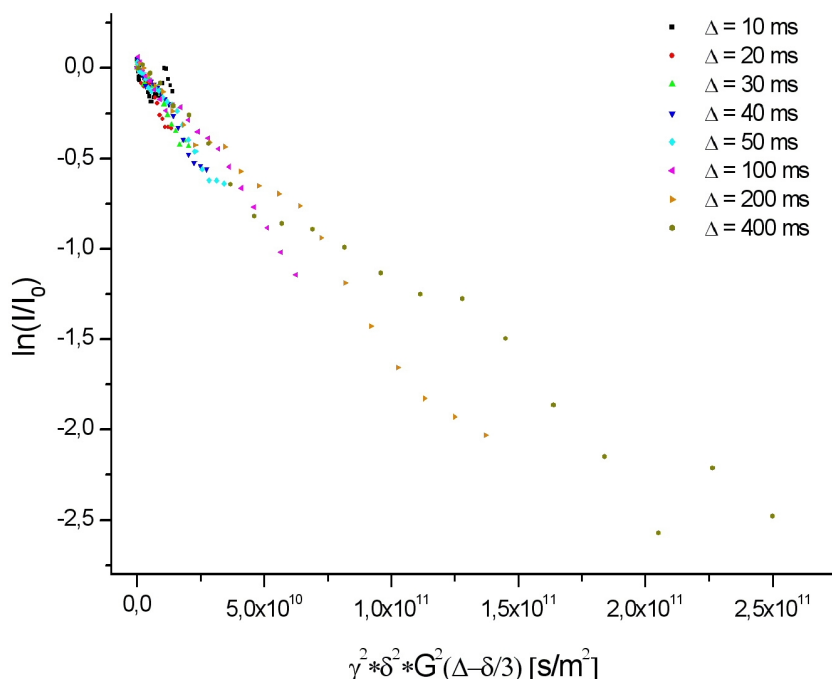


Abbildung 5-7: Echozerfallskurven des Surfactants der Nanoemulsion SNM bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Abbildung 5-7 zeigt die Echozerfallskurven des Surfactants bei verschiedenen Diffusionszeiten. Deutlich zu erkennen ist, dass alle Kurven eine sehr ähnliche Steigung und damit auch einen sehr ähnlichen Diffusionskoeffizienten haben. Da sich keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit zeigt, kann das Surfactant, ebenso wie das Wasser, frei diffundieren. Anhand des Diagramms kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, welche Rolle das Surfactant spielt, oder welche Komponente des Surfactants damit widerspiegelt wird. Zum einen kann es sich um die freien Surfactantmoleküle in der wässrigen Phase handeln, was durch die Unabhängigkeit des Echozerfalls von der Diffusionszeit gestützt wird. Zum anderen könnte es sich aber auch um eine andere Form des Surfactants handeln, die frei diffundieren kann, wie zum Beispiel Mizellen. Der Diffusionskoeffizient von $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ist aber eher auf die Anwesenheit freier Moleküle zurückzuführen, da dieser Wert nur knapp unter dem Diffusionskoeffizienten des Wassers liegt.

Zusammenfassend lässt sich bisher festhalten, dass es sich nicht um eine bikontinuierliche Struktur handelt, da das Öl nicht frei diffundieren kann, sondern die Diffusion eine Abhängigkeit von der Diffusionszeit aufweist. Das Wasser kann hingegen mit einem eingeschränkten Diffusionskoeffizienten frei im Raum diffundieren. Das Surfactant zeigt ein ähnliches Diffusionsverhalten wie das Wasser. Basierend auf diesen

Ergebnissen kann eine erste Struktur für die Nanoemulsion abgeleitet werden. Das Öl liegt in einem sehr großen Überschuss vor und stellt trotzdem die diskontinuierliche und dispergierte Phase dar. Aufgrund dessen ist es sehr wahrscheinlich, dass das Öl in polyedrischen Einheiten vorliegt, die von einer sehr dünnen Wasserschicht umgeben sind. Das Surfactant liegt gelöst in den Wasserkanäle vor, da die Surfactant-Diffusion keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit zeigt. Abbildung 5-8 stellt die Struktur der Nanoemulsion SNM dar, die sich aus den Ergebnissen der PFG-NMR-Untersuchungen ableiten lässt. Dabei handelt es sich lediglich um eine schematische Darstellung. Die Öl-kompartimente sind weder hexagonal aufgebaut, noch kommt eine monodisperse Größenverteilung der Realität nahe. Vielmehr haben die Ölbereiche eine polyedrische Form, und die Größenverteilung ist stark polydispers.

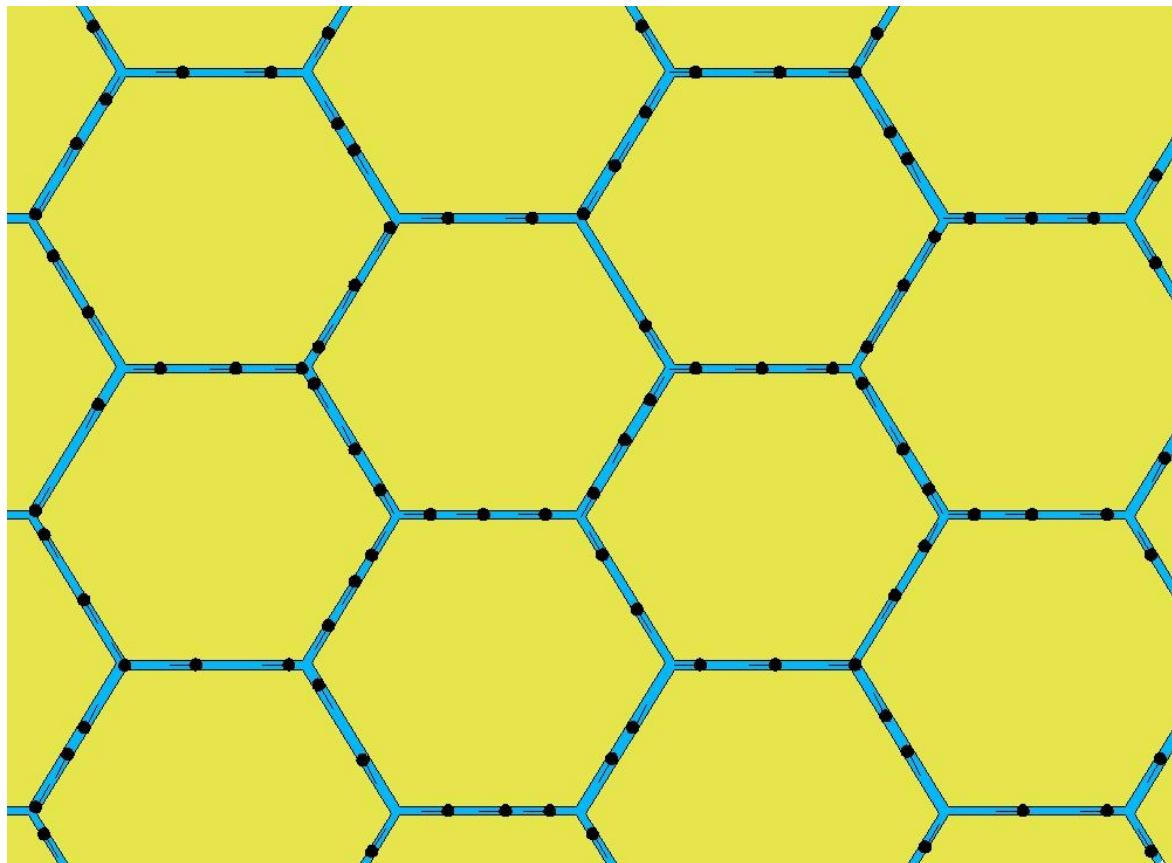


Abbildung 5-8: Schematische Darstellung der postulierten Struktur der Nanoemulsion SNM. Dunkelblau symbolisiert die Wasserkanäle, die hellblauen Flächen stellen das Öl dar, und die schwarzen Symbole entsprechen dem freien Surfactant.

5.1.1.2 Verdünnung der Nanoemulsion SNM

Um die Struktur der Nanoemulsion besser beschreiben zu können und um das Verhalten der Nanoemulsion auf eine Verdünnung mit Wasser zu beobachten, werden verschiedene Proben mit unterschiedlichem Wassergehalt, gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.5.1.1, hergestellt und mit der PFG-NMR untersucht.

Das Diffusionsverhalten der Ölkomponente hat sich durch das Verdünnen mit Wasser nicht verändert. Das Öl liegt weiterhin als eingeschlossene Phase vor, was sich in einer Abhängigkeit des Echozerfalls von der Diffusionszeit bemerkbar macht. Diese, im Anhang in Abbildung 8-1 gezeigten Kurvenverläufe, werden unabhängig von dem Wasseranteil in jeder verdünnten Probe beobachtet. Auch der Anteil des freien Öls ändert sich durch die Verdünnung nicht. Bei der gehinderten Diffusion kann, unter Verwendung langer Diffusionszeiten und einer großen Verdünnung, die Bewegung der gesamten eingeschlossenen Komponente, und somit die Diffusion eines Öl-Tröpfchens über die Stokes-Einstein-Gleichung berechnet werden.

$$r = \frac{kT}{6D\pi\eta}$$

Gleichung 5-4

k ist die Boltzmannkonstante, T ist die absolute Temperatur, D ist der Diffusionskoeffizient und η ist die dynamische Viskosität des Lösemittels. Mittels Gleichung 5-4 kann der Radius eines ölgefüllten Tröpfchens berechnet werden. Unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für das Öl bei einer Diffusionszeit von 800 ms in einer Lösung, die einen Wassergehalt von 90,31% besitzt (Verdünnung 9 (SNM)), erhält man einen durchschnittlichen Radius von 490 nm.

Eine Verdünnung mit Wasser bewirkt in Bezug auf die Wasserdiffusion keine strukturelle Veränderung. Der Diffusionskoeffizient zeigt keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit. Somit ist die Komponente Wasser, in Bezug auf ihre strukturelle Bedeutung, unabhängig von dem Wassergehalt und kann frei im Raum diffundieren. Bei Betrachtung der Diffusionskoeffizienten kann ein Zusammenhang mit dem Wassergehalt festgestellt werden. Je größer der prozentuale Wasseranteil ist, um so größer ist der Diffusionskoeffizient des Wassers. Abbildung 5-9 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

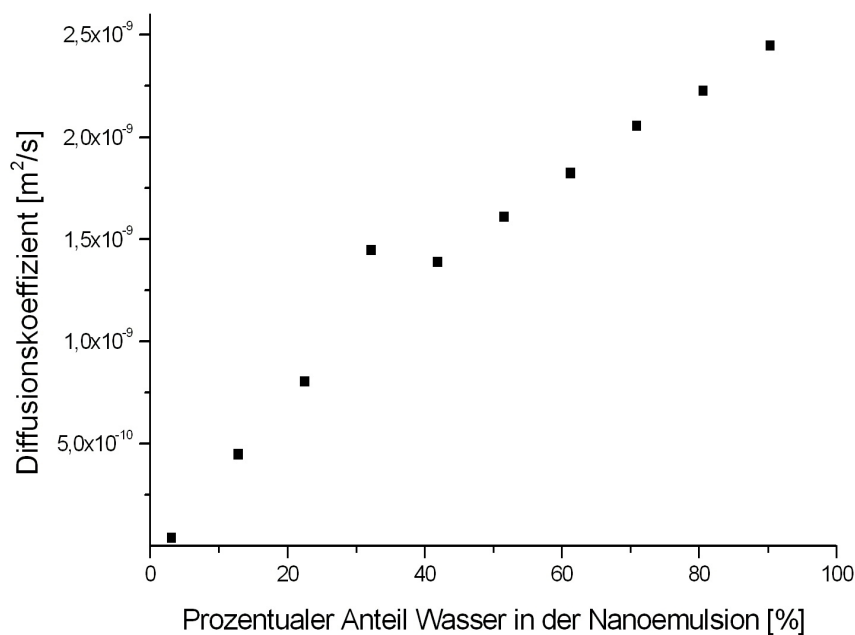


Abbildung 5-9: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wassers gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsionen SNM.

Bei der Beobachtung des Diffusionsverhaltens des Surfactants tritt neben der bereits von der reinen Nanoemulsion bekannten Diffusion des vermutlich freien Surfactants eine zweite Komponente mit einem kleineren Diffusionskoeffizienten und einer damit einhergehenden geringeren Diffusionsgeschwindigkeit auf. Die Beweglichkeit des freien Surfactants weist, ähnlich wie die des Wassers, eine Abhängigkeit vom Wasseranteil auf. Je mehr Wasser in der Probe vorhanden ist, um so schneller bewegt sich das freie Surfactant. Dieser Zusammenhang wird im Anhang in Abbildung 8-2 verdeutlicht. Die zweite Surfactantkomponente, die erst bei den verdünnten Proben beobachtet werden kann, besitzt einen wesentlich geringeren Diffusionskoeffizienten als die freien Surfactantmoleküle. Abbildung 5-10 zeigt die Echozerfallskurven bei unterschiedlichen Diffusionszeiten des Surfactants in einer Probe mit 51,57% Wasser. Im Anfangsbereich der Kurven liegen alle Echointensitätswerte auf einer Geraden und besitzen somit alle den gleichen Diffusionskoeffizienten. Mit steigendem Gradienten ist ein Abflachen der Kurve und damit verbunden auch ein kleinerer Diffusionskoeffizient zu beobachten. Diese beiden unterschiedlichen Steigungen deuten auf zwei Komponenten des Surfactants hin. Neben der Diffusion kann auch eine Aussage bezüglich der prozentualen Anteile beider Komponenten getroffen werden. Die freien Moleküle nehmen einen Anteil von 90% vom Gesamtanteil der Surfactantteilchen ein. Somit beträgt der Anteil der langsameren Komponente rund 10%.

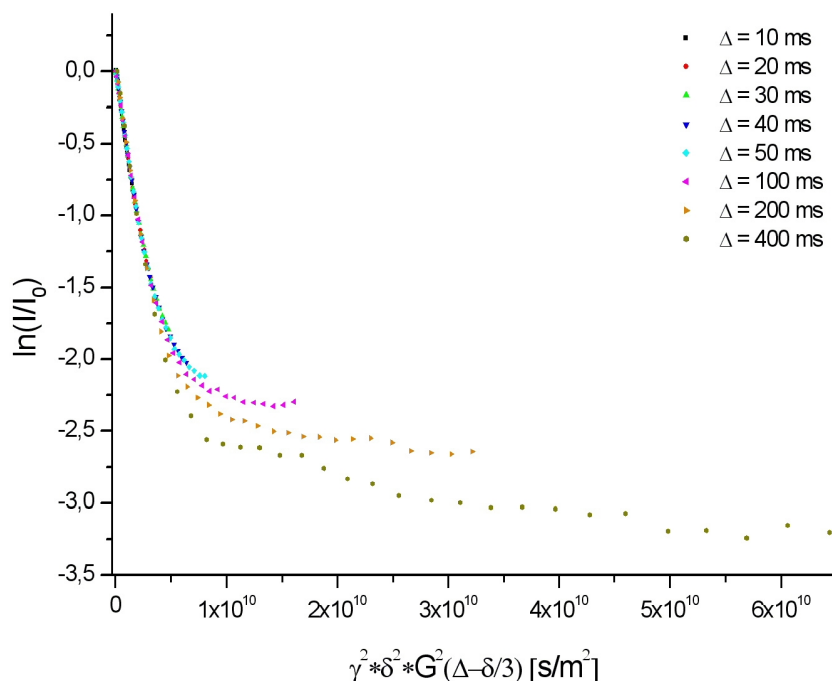


Abbildung 5-10: Echozerfallskurven des Surfactants der Verdünnung 5 (SNM) mit 51,57% Wasser bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Während die Diffusion des freien Surfactants eine Abhängigkeit vom Wassergehalt aufzeigt, ist die Diffusion der zweiten, langsameren Surfactantkomponente unabhängig vom Wassergehalt. Dieser Sachverhalt ist im Anhang in Abbildung 8-3 dargestellt. Damit ergeben sich zwei Möglichkeiten: bei der Komponente könnte es sich entweder um Moleküle an der Oberfläche der Ölbereiche handeln oder um Moleküle in Mizellen. Um eine Emulsion zu stabilisieren, benötigt man oberflächenaktive Substanzen, die eine Koaleszenz der Öltröpfchen verhindern. Diese Rolle übernehmen in den meisten Emulsionen Tenside oder allgemein Surfactants. Sie verhindern die Agglomeration von benachbarten Tröpfchen und die zu einem Zusammenbruch führende Koaleszenz der Tröpfchen. Der Umstand, dass die Diffusion dieser Komponente unabhängig vom Wassergehalt ist, deutet darauf hin, dass es sich um Moleküle an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl handelt. Dagegen spricht jedoch der Diffusionskoeffizient von rund $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, da dieser Wert sonst dem der Ölbereiche entsprechen müsste. Die Existenz von Mizellen ist bei diesem Diffusionskoeffizienten wahrscheinlicher. In Abbildung 5-10 kann ein kleiner Abstand zwischen den Kurven (im flachen Bereich) beobachtet werden, der einem Austausch zwischen den beiden beobachteten Komponenten zugeordnet werden kann, und die Annahme der Mizellenbildung unterstützt. Um die einzelnen Surfactantkomponenten besser zuordnen zu können, wird

im nächsten Kapitel der Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion genauer betrachtet, indem zu einer bereits verdünnten Probe der Nanoemulsion schrittweise Surfactant-Lösung hinzugegeben wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Zugabe von Wasser zur Nanoemulsion SNM keine strukturellen Veränderungen bewirkt. Das Öl bleibt eingeschlossen und zeigt ein typisch gehindertes Diffusionsverhalten. Das Wasser wird in Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad schneller, wobei der Diffusionskoeffizient bei ausreichender Verdünnung den Wert von reinem Wasser in Wasser erreicht. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser bei der Verdünnung in die kleinen Wasserkanäle der Nanoemulsion strömt und diese anschwellen lässt. Durch das Eindringen des Wassers in die Kanäle wird auch der Abstand zwischen den anfänglich polyedrischen, ölgefüllten Bereichen größer, was in Abhängigkeit vom Volumenanteil der dispergierten Phase zu einer Veränderung der Ölstruktur zu sphärischen Kompartimenten führt. Durch die Verdünnung kann also auf sehr einfache Art und Weise eine herkömmliche Emulsion mit beliebigem Wasseranteil hergestellt werden, ohne dabei die Struktur zu zerstören.

5.1.1.3 Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion SNM

Um den Einfluss des Surfactants auf die Nanoemulsion SNM beurteilen zu können, werden gemäß Kapitel 3.5.1.2 einer verdünnten Probe der konzentrierten Emulsion, mit einem Wassergehalt von 61,26% (Verdünnung 6 (SNM)), schrittweise eine Lösung des Surfactants STE 20 hinzugegeben. Die Zugabe der STE 20-Lösung hat zur Folge, dass die Diffusion der freien Moleküle verlangsamt wird (Anhang, Abbildung 8-4). Der Grund hierfür könnte in der prozentualen Zunahme der Mizellen liegen. Abbildung 5-11 illustriert diesen Sachverhalt. Durch die Zugabe des Surfactants steigt der Anteil der Mizellen, und die Diffusion der freien Surfactantmoleküle wird verlangsamt. Dieser Umstand ist nicht weiter verwunderlich. Der Raum, der den Surfactantmolekülen zur Verfügung steht, bleibt trotz der Zugabe unverändert. Die Moleküle bewegen sich ausschließlich im Wasser. Da aber immer mehr Mizellen entstehen, und sie einen gewissen Platz in Anspruch nehmen, muss die Diffusion der freien Moleküle zwangsläufig verlangsamt werden.

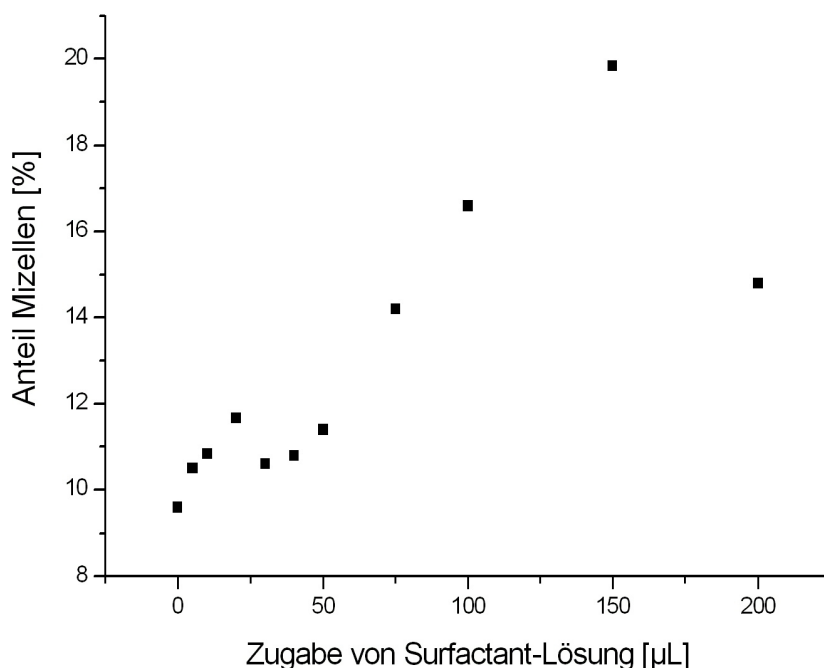


Abbildung 5-11: Auftragung des prozentualen Anteils der Surfactantkomponente der Mizellen der Nanoemulsion SNM gegen die Zugabe der STE 20-Surfactantlösung.

Bisher konnten lediglich zwei Komponenten des Surfactants anhand der PFG-NMR-Ergebnisse nachgewiesen werden, frei Moleküle und mizellare Aggregate. Eine Emulsion kann nur eine gewisse Stabilität aufweisen, wenn sich oberflächenaktive Substanzen auf der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase befinden. Somit muss es noch eine dritte Komponente geben. Die Diffusion dieser Komponente muss dem Diffusionsverhalten des eingeschlossenen Öls ähneln. Da aus der Diffusion des Öl sehr geringe Diffusionskoeffizienten resultieren, müssen für die Beobachtung der dritten Surfactantkomponente sehr große Gradienten eingesetzt werden. Unter Verwendung der Parameter, die für die Experimente bezüglich der Öl-Diffusion eingestellt werden, kann diese dritte Surfactantkomponente nachgewiesen werden.

Abbildung 5-12 zeigt die Echozerfallskurve der Surfactantkomponente einer Lösung mit 61,26% Wasser und 200 µL zusätzlichen Surfactants (Verdünnung 6.10 (SNM)) bei einer Diffusionszeit von 50 ms.

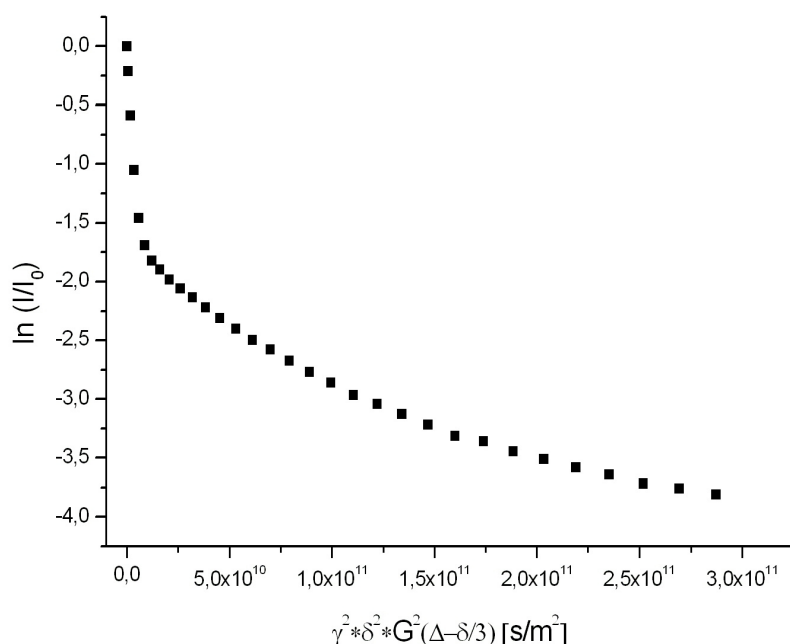


Abbildung 5-12: Echozerfallskurven des Surfactants der Nanoemulsion SNM mit 61,26% Wasser und zusätzlichen 200 μL Surfactant (Verdünnung 6.10 (SNM)) bei einer Diffusionszeiten von 50 ms.

Deutlich sind drei verschiedene Steigungen zu erkennen. Im Anfangsbereich der Kurve kann eine große Steigung erkannt werden, die die Diffusion der freien Moleküle repräsentiert. Darauf folgt ein etwas flacherer Bereich, der die Diffusion der mizellaren Komponente charakterisiert. Der hintere, sehr flache Bereich zeigt das typische Diffusionsverhalten einer gehinderten Diffusion. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Diffusionszeit beweist diesen Sachverhalt (siehe Anhang, Abbildung 8-5). Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der sehr langsamen Komponente um die Surfactantmoleküle auf der Oberfläche der Öltröpfchen handelt.

Damit ist nachgewiesen, dass es im Fall der Nanoemulsion SNM drei verschiedene Surfactantkomponenten gibt, die freien Moleküle und die Mizellen, deren Diffusion unabhängig von der Diffusionszeit ist, und die Moleküle auf der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser, deren Diffusion eine Abhängigkeit von der Diffusionszeit aufzeigt.

Daraus ergibt sich das in Abbildung 5-13 dargestellte Schema für die Struktur der verdünnten Nanoemulsion SNM. Durch die Verdünnung sind aus der polyedrischen Form sphärische Kugeln geworden, die durch eine Schicht aus Surfactantmolekülen stabilisiert werden.

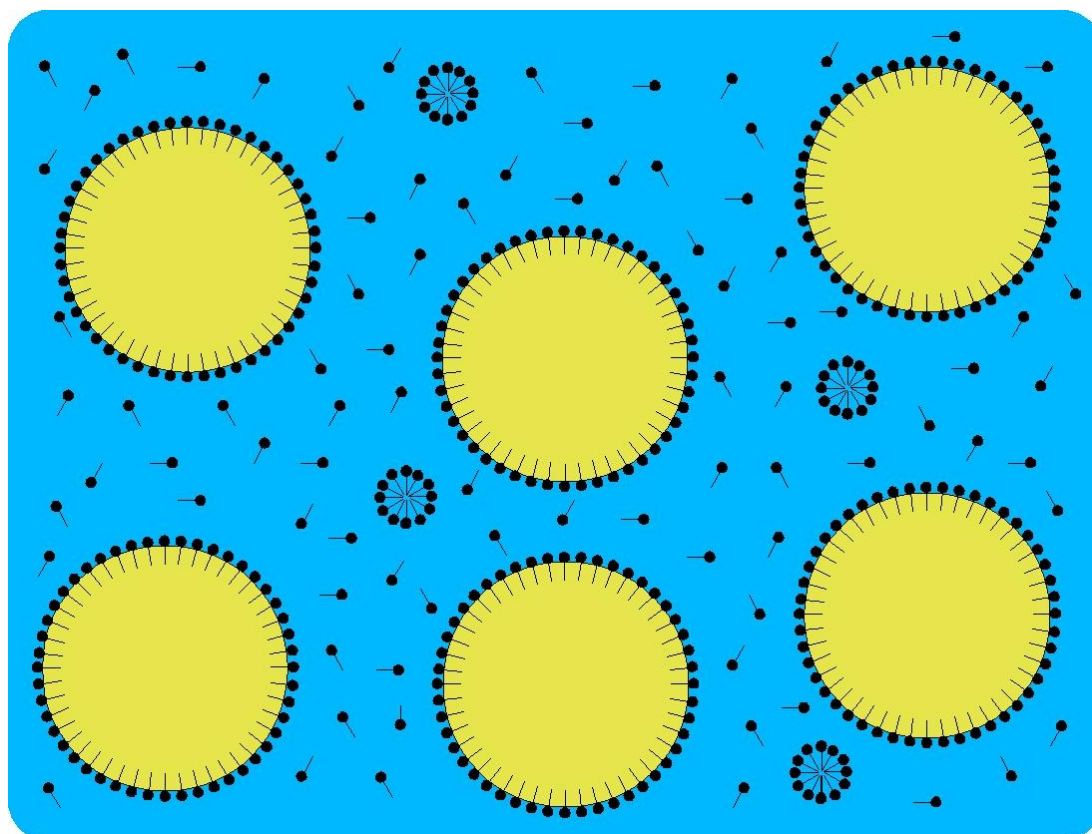


Abbildung 5-13: Schematische Darstellung der postulierten Struktur der verdünnten Nanoemulsion SNM. Dunkelblau symbolisiert das Wasser, die hellblauen Flächen stellen das Öl dar, und die schwarzen Symbole entsprechen dem Surfactant.

5.1.1.4 Stabilität der Nanoemulsion SNM

Zur Untersuchung der Stabilität der Nanoemulsion wird die konzentrierte Emulsion nach drei Monaten erneut mit der PFG-NMR charakterisiert. Bereits makroskopisch ist eine deutliche Veränderung zu erkennen. Nach drei Monaten ist eine Flüssigkeit auf der Oberfläche der konzentrierten Emulsion entstanden. Folglich werden sowohl die verbliebene Nanoemulsion als auch die entstandene Flüssigkeit untersucht. Bereits das ^1H -Spektrum dieser Flüssigkeit lässt darauf schließen, dass es sich dabei um das reine Öl Miglyol 812N handelt (Abbildung 5-14). Zudem kann mittels der Diffusionsmessung keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit beobachtet werden (vgl. Anhang, Abbildung 8-6). Die Echozerfallskurven der verschiedenen Experimente besitzen alle die gleiche Steigung und damit auch den gleichen Diffusionskoeffizienten. Das beweist die zeitliche Unabhängigkeit der Diffusion und damit auch die freie Diffusion des Öls. Im ^1H -Spektrum kann keine weitere Komponente nachgewiesen werden. Daraus

ist zu schließen, dass die Nanoemulsion SNM nach einem Zeitraum von drei Monaten einen Teil der dispergierten Phase verliert.

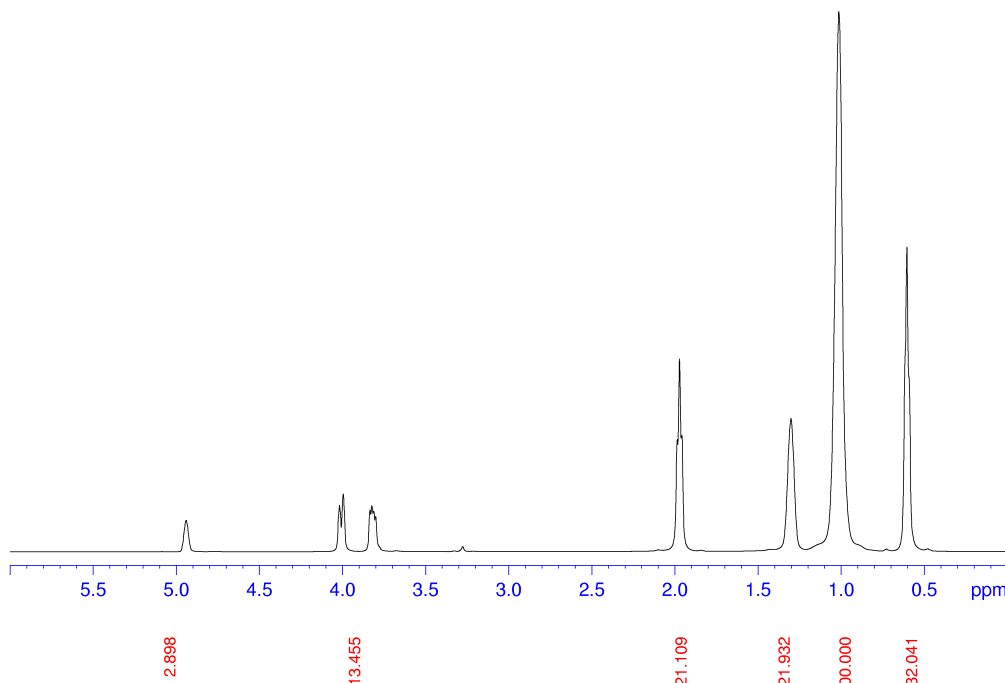


Abbildung 5-14: ^1H -Spektrum der entstandenen Flüssigkeit der Nanoemulsion SNM.

Die verbliebene Nanoemulsion entspricht im Diffusionsverhalten der ursprünglichen, konzentrierten Emulsion. Die Echozerfallskurven des Öls zeigen die für die gehinderte Diffusion typische Auffächerung der Kurven (Abbildung 8-7). Das Öl stellt demnach weiterhin die dispergierte Phase dar. Die Echozerfallskurven lassen aber noch eine zweite Komponente, die keine Auffächerung zeigt, erkennen. Diese Komponente des Öls stellt die Diffusion des „freien“ Öls dar, dass nicht vollständig von der konzentrierten Emulsion getrennt werden konnte.

Auch die Diffusion des Wassers entspricht der Diffusion in der ursprünglichen Nanoemulsion. Der Diffusionskoeffizient ist unabhängig von der Diffusionszeit (Abbildung 8-8). Der Diffusionskoeffizient ist mit nur $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ unwesentlich größer als der entsprechende Wert des Wasser in der ursprünglichen Nanoemulsion ($4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Daraus ergibt sich, dass die übriggebliebene Emulsion der ursprünglichen Nanoemulsion SNM entspricht. Das Öl liegt dispergiert und das Wasser kontinuierlich vor.

Somit ist festzuhalten, dass die Nanoemulsion SNM über einen Zeitraum von 3 Monaten nicht stabil ist. Die Nanoemulsion verliert mit der Zeit die dispergierte Phase. Die ursprüngliche Nanoemulsion ist damit lediglich kinetisch und nicht thermodynamisch stabil.

5.1.2 Nanoemulsion CCT

Die Nanoemulsion CCT besteht aus dem Öl Miglyol 812 N, dem Alkohol Pricerine 9091, drei Surfactants und Wasser. Die oberflächenaktiven Substanzen setzen sich zusammen aus Brij 35 P, Ceralution F und Ceralution H. Um die Diffusion der einzelnen Komponenten zu charakterisieren, müssen zuerst die ^1H -NMR-Signale den Protonen in den Molekülen zugeordnet werden. Wie in der Literatur beschrieben, können insgesamt sieben Signale für das Miglyol 812 N beobachtet werden^[74]. Es handelt sich hierbei um die Signale bei 0,75 ppm, 1,2 ppm, 1,5 ppm, 2,2 ppm, dem Dublett bei 4 und 4,2 ppm und 5,1 ppm. Das Triplet bei 3,6 ppm kann dem Surfactant zugeordnet werden, während der breite Peak bei 4,8 ppm die Protonen des Wassers repräsentiert.

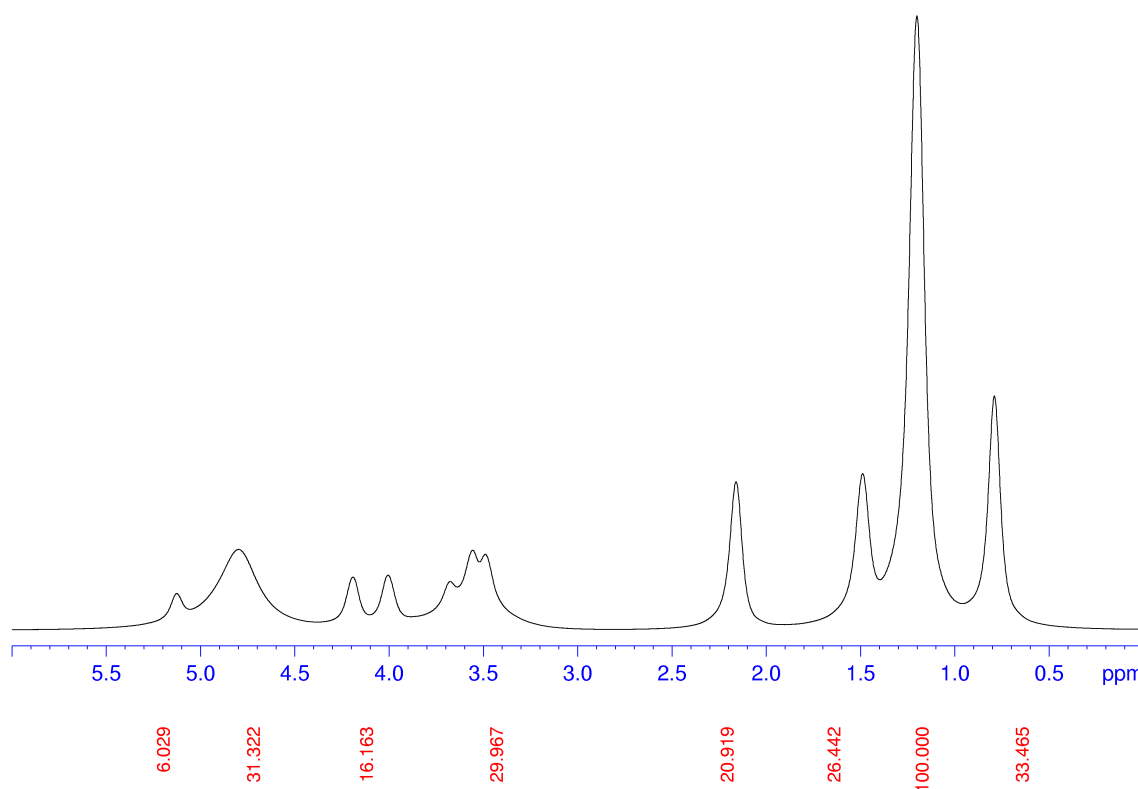


Abbildung 5-15: ^1H -Spektrum der Stamm-Nanoemulsion CCT.

5.1.2.1 Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse der Nanoemulsion CCT

Zur Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse werden die Echozerfallskurven in Abhängigkeit von der Gradientenstärke untersucht. Die Produktion der Nanoemulsion CCT hat unter den gleichen Bedingungen, wie die Herstellung der Nanoemulsion SNM, stattgefunden. Wie bereits bei der Auswertung der Ergebnisse der Untersuchung der Nanoemulsion SNM (Kapitel 5.1.1.1) beschrieben, werden die Komponenten Öl, Wasser und Surfactant auf ihre Diffusionseigenschaften hin untersucht.

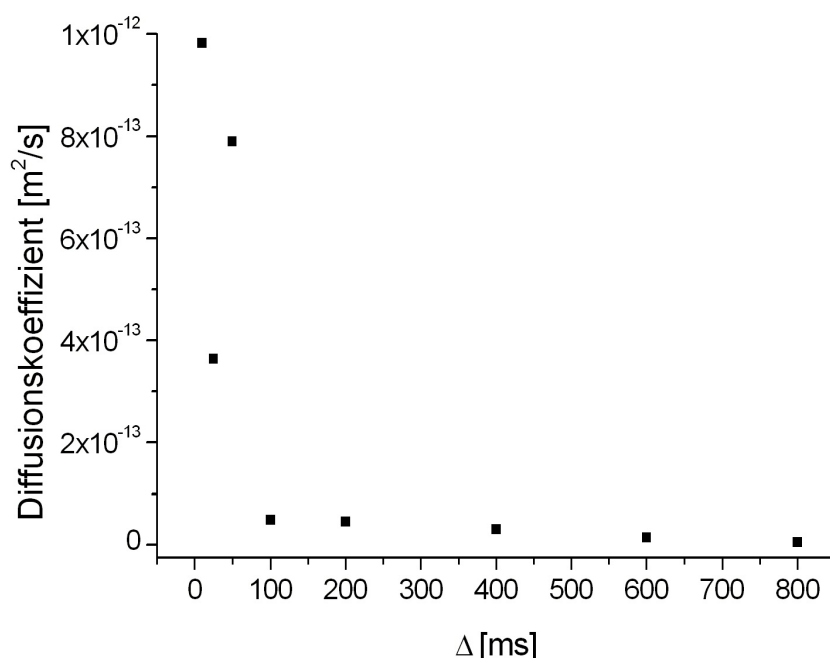


Abbildung 5-16: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Öl-Komponente der Stamm-Nanoemulsion CCT.

In Abbildung 5-16 ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit dargestellt. Dem Kurvenverlauf kann entnommen werden, dass es sich bei dem Öl um die dispergierte Phase handelt. Wie bereits im Fall der Nanoemulsion SNM besteht auch die Stamm-Nanoemulsion CCT zum größten Teil aus Öl (75,39%).

Das Diffusionsverhalten des Wassers zeigt im Gegensatz zu dem des Öls keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit. Abbildung 5-17 illustriert die Abnahme der Echosignalintensität des Wasserpeaks in Abhängigkeit der Gradientenstärke. Alle Kurven der unterschiedlichen Diffusionszeiten liegen auf einer Geraden und besitzen somit die gleiche Steigung und damit auch den gleichen Diffusionskoeffizienten. Dieser Sach-

verhält ist im Anhang in Abbildung 8-9 dargestellt. Daraus ergibt sich, dass das Wasser frei im Raum diffundieren kann und die kontinuierliche Phase bildet. Der Diffusionskoeffizient beträgt ca. $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und ist somit 20 mal kleiner als der Selbstdiffusionskoeffizient von reinem Wasser. Der Grund hierfür ist der geringe Platz, der dem Wasser in der Nanoemulsion zur Verfügung steht. Das Wasser zeigt eine gewisse verlangsamte Diffusion, da es sich nur in sehr kleinen Kanälen bewegen kann. Damit ist bewiesen, dass sowohl die Nanoemulsion SNM als auch die Stamm-Nanoemulsion CCT konzentrierte Emulsionen darstellen, bei denen die dispergierte Phase durch das Öl und die kontinuierliche Phase durch das Wasser repräsentiert werden.

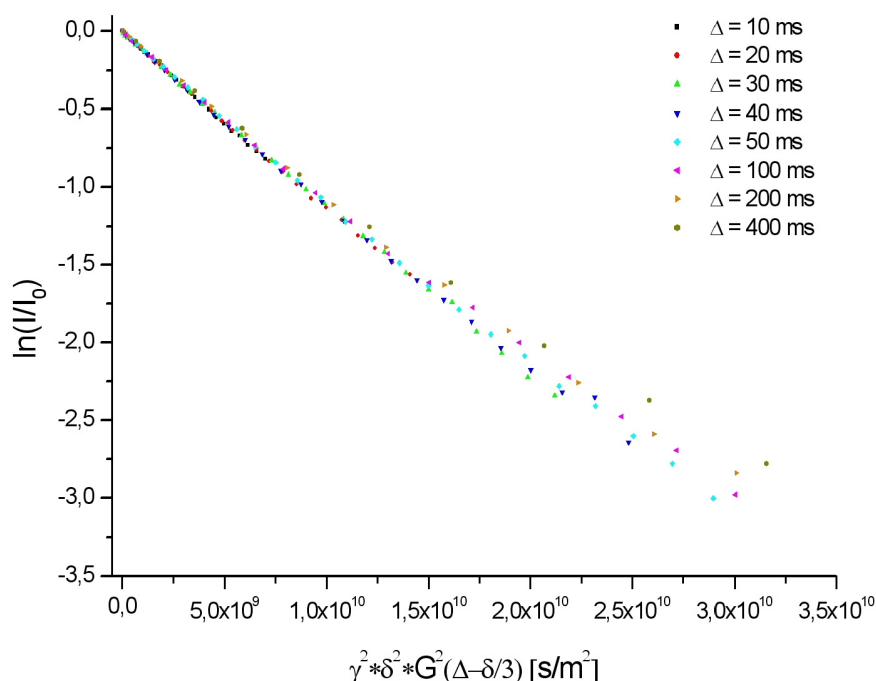


Abbildung 5-17: Echozerfallskurven des Wassers der Stamm-Nanoemulsion CCT bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Die Komponente des Surfactants, die sich aus insgesamt drei verschiedenen Substanzen zusammensetzt, zeigt bei Betrachtung der Echozerfallskurven einen biexponentiellen Verlauf (Abbildung 5-18). Es lassen sich sehr deutlich zwei verschiedene Steigungen erkennen, wobei sich keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit feststellen lässt. Die größere Steigung entspricht einem Diffusionskoeffizienten von rund $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und lässt darauf schließen, dass dadurch die Diffusion der freien Surfactantmoleküle charakterisiert wird. Es ergibt sich ein Verhältnis der Koeffizienten des Wasser und der freien Surfactantmoleküle von 3:1. Aufgrund der sehr geringen Wassermenge, und der

damit verbundenen sehr kleinen Wasserkanäle, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei der anderen Komponente um die Mizellen in der wässrigen Phase handelt, sehr klein. Die komplexe Zusammensetzung des Surfactants erschwert eine genaue Zuordnung. Bei der Herstellung der Stamm-Nanoemulsion CCT werden die wässrige und die organische Phase zunächst getrennt voneinander erhitzt und anschließend zur konzentrierten Emulsion verarbeitet. Dabei wird unter anderem das Surfactant Ceralution H verwendet, welches zur Ölphase gegeben wird, so dass eine gewisse Löslichkeit vorausgesetzt werden kann. Deshalb ist anzunehmen, dass die langsame Surfactantkomponente mit einem kleineren Diffusionskoeffizienten aus freien Molekülen besteht, die sich im Öl gelöst haben. Dafür sprechen zum einen die Unabhängigkeit der Diffusion von der Diffusionszeit, und zum anderen der geringe Wasseranteil von nur 6% wodurch die Bildung von Mizellen eher auszuschließen ist. Ebenso könnte es sich bei der langsamen Komponente aber auch um eine der beiden anderen Surfactant-Lösungen in der wässrigen Phase handeln. Bei der Herstellung der Nanoemulsion CCT kommen insgesamt drei verschiedene oberflächenaktive Substanzen zum Einsatz, Ceralution H und F, und Brij 35P, wobei, wie bereits erwähnt, Ceralution H zur organischen Phase gegeben wird. So lassen sich die verschiedenen Diffusionskoeffizienten den unterschiedlichen oberflächenaktiven Substanzen zuordnen.

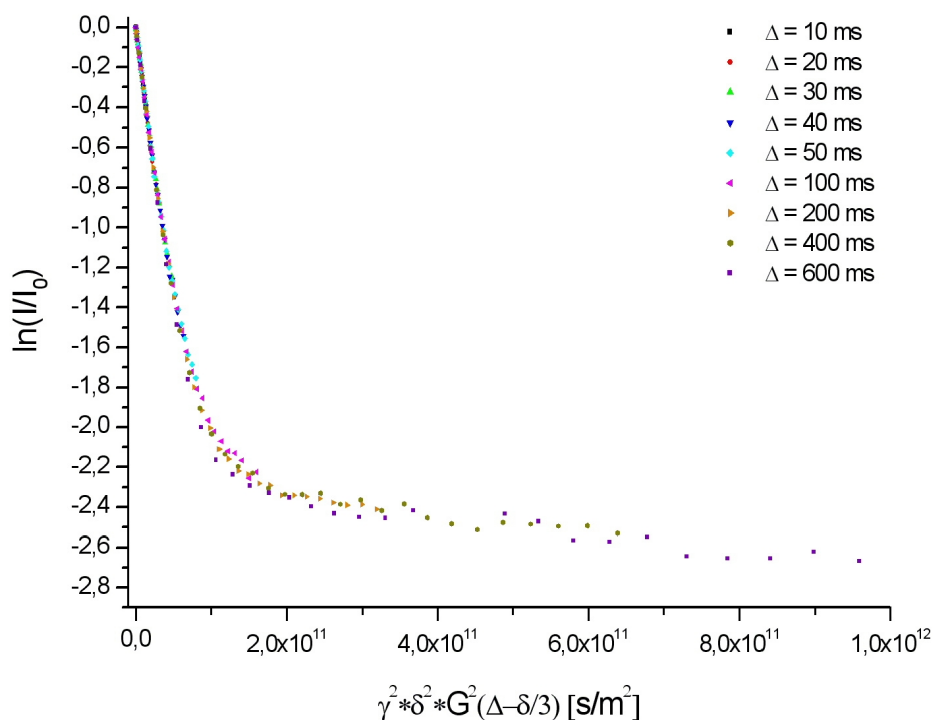


Abbildung 5-18: Echozerfallskurven des Surfactants der Stamm-Nanoemulsion CCT bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Die Struktur der Stamm-Nanoemulsion CCT gleicht der Struktur der Nanoemulsion SNM. Trotz der vermeintlich stärkeren Oberflächenaktivität der Surfactantmoleküle bilden auch bei dieser Emulsion das Öl die dispergierte und das Wasser die kontinuierliche Phase. Obwohl die oberflächenaktive Wirkung des Surfactants nicht nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung sehr nahe, dass die Moleküle des Surfactants zum einen frei sowohl im Wasser als auch im Öl vorliegen, zum anderen auf der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser zur Stabilität der Emulsion beitragen, da die Nanoemulsion SNM und die Stamm-Nanoemulsion CCT auf identische Art präpariert werden.

5.1.2.2 Verdünnung der Nanoemulsion CCT

Neben der Struktur der reinen konzentrierten Emulsion steht insbesondere die Reaktion der Nanoemulsion auf die Verdünnung mit Wasser im Vordergrund. Die Verdünnungen werden gemäß Kapitel 3.5.2.1 hergestellt und mit Hilfe der PFG-NMR untersucht.

Die von Kemira hergestellten Verdünnungen 1 CCT (Kemira) (7,88% Wasser), CCT 2 (Kemira) (9,62% Wasser) und CCT 3 (Kemira) (11,3% Wasser) zeigen in Hinblick auf die Öldiffusion keine Abweichung zur Stamm-Nanoemulsion CCT mit einem Wassergehalt von 6,08% (siehe Anhang, Abbildung 8-10). Erst bei einer Erhöhung des Wassergehalts um > 5% kann ein Einfluss des Wassers auf den Diffusionskoeffizienten des Öls nachgewiesen werden. Dabei ändern sich jedoch nur die Absolutwerte, die Abhängigkeit der Diffusion von der Diffusionszeit bleibt unverändert (Abbildung 5-19). Somit weist das Öl das typische Verhalten einer gehinderten Diffusion auf und stellt nach wie vor die dispergierte Phase dar. Mit Hilfe von Gleichung 5-4 kann der durchschnittliche Radius aller ölgefüllten Emulsionströpfchen berechnet werden. Es ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten von $8,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, von Verdünnung 7 CCT, ein Radius von 275 nm.

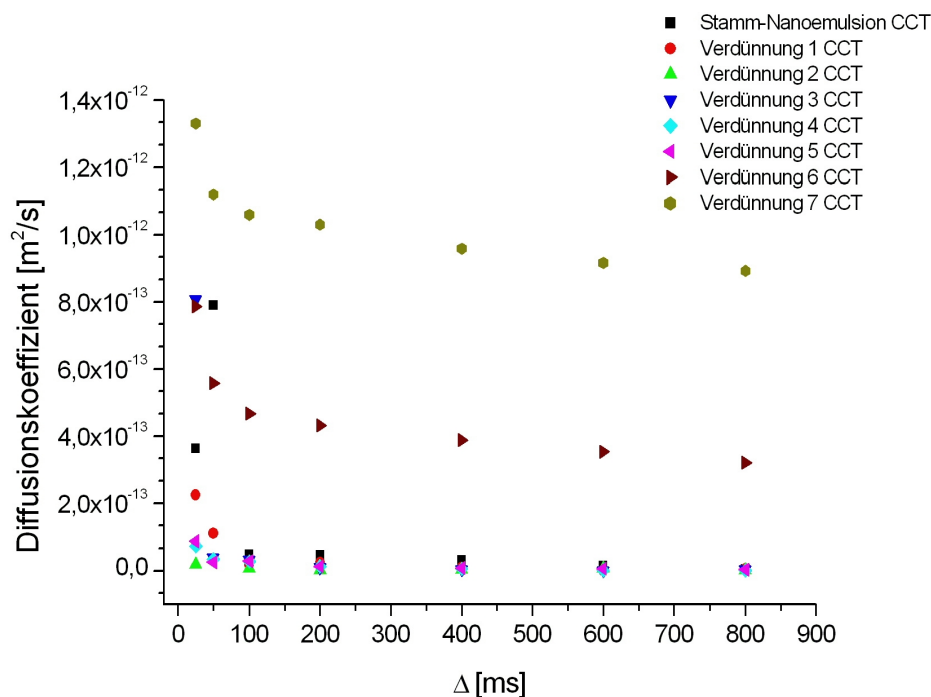


Abbildung 5-19: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponte der Nanoemulsion CCT für verschiedene Verdünnungen.

Die Diffusion der Wasserkomponente weist keine strukturellen Veränderungen auf. Da der Diffusionskoeffizient keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit zeigt (vgl. Anhang, Abbildung 8-11), kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser auch nach der Verdünnung weiterhin als kontinuierliche Phase vorliegt. Durch die Verdünnung ändert sich die Gesamtmenge des Wasser, so dass es in die dünnen Wasserkanäle strömt und diese vergrößert. Das spiegelt sich auch im Verlauf des Diffusionskoeffizienten wider (Abbildung 5-20), der linear mit steigendem Wassergehalt zunimmt. Mit Hilfe der Ausgleichsgeraden:

$$y = 2,33 \cdot 10^{-11} x - 1,84 \cdot 10^{-11}$$

kann der Diffusionskoeffizient jeder beliebigen Verdünnung berechnet werden.

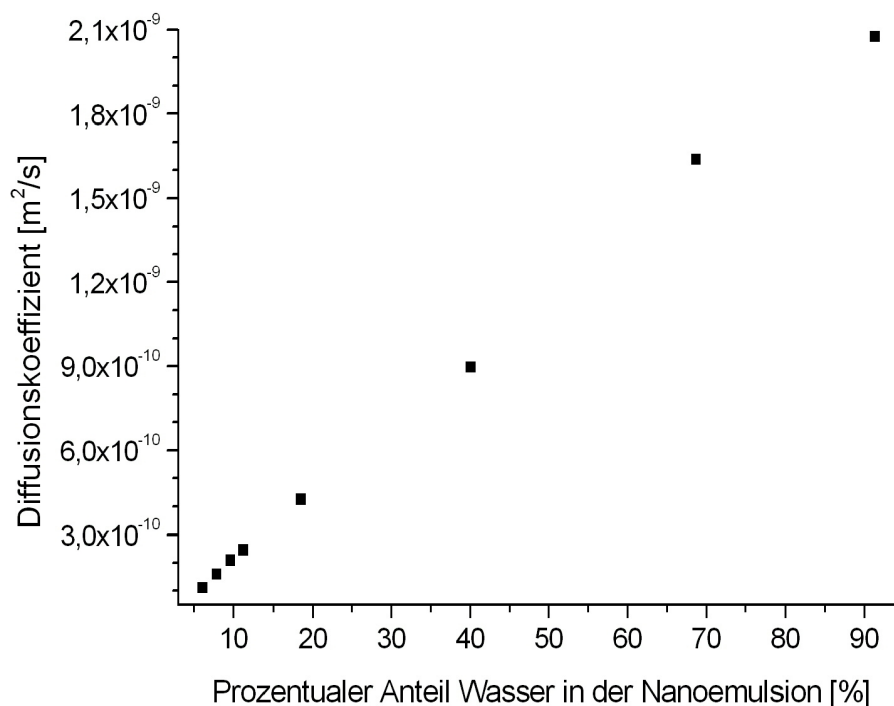


Abbildung 5-20: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wassers gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsionen CCT.

Die Verdünnung der Nanoemulsion CCT hat auf die Surfactantdiffusion die gleichen Auswirkungen wie auf die des Öls und des Wassers. Sowohl die Diffusion der freien Surfactantmoleküle als auch die etwas langsamere Komponente des Surfactants werden durch die Zugabe des Wasser beschleunigt. Diese Beobachtung ist für die Diffusion der schnelleren freien Moleküle keine Überraschung. Ebenso wie bei der Nanoemulsion SNM, steht den Molekülen mit steigender Verdünnung mehr Raum zur Verfügung, so dass sie ohne Hindernisse diffundieren können. Sie zeigen weiterhin das typische Verhalten einer Komponente, die unabhängig von der Diffusionszeit diffundieren kann (Anhang, Abbildung 8-12). Die Tatsache, dass der Diffusionskoeffizient der langsameren Komponente durch die zunehmende Wasserkonzentration auch schneller wird (Abbildung 5-21), ist ein Indiz dafür, dass es sich nicht um die Diffusion der Moleküle des Ceralution H aus der organischen Phase handeln kann, denn die Diffusion, der im Öl gelösten Moleküle, muss unabhängig vom Wasseranteil sein. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der langsamen Surfactantkomponente, in Analogie zur Nanoemulsion SNM, um Mizellen handelt, und nicht um freie Moleküle.

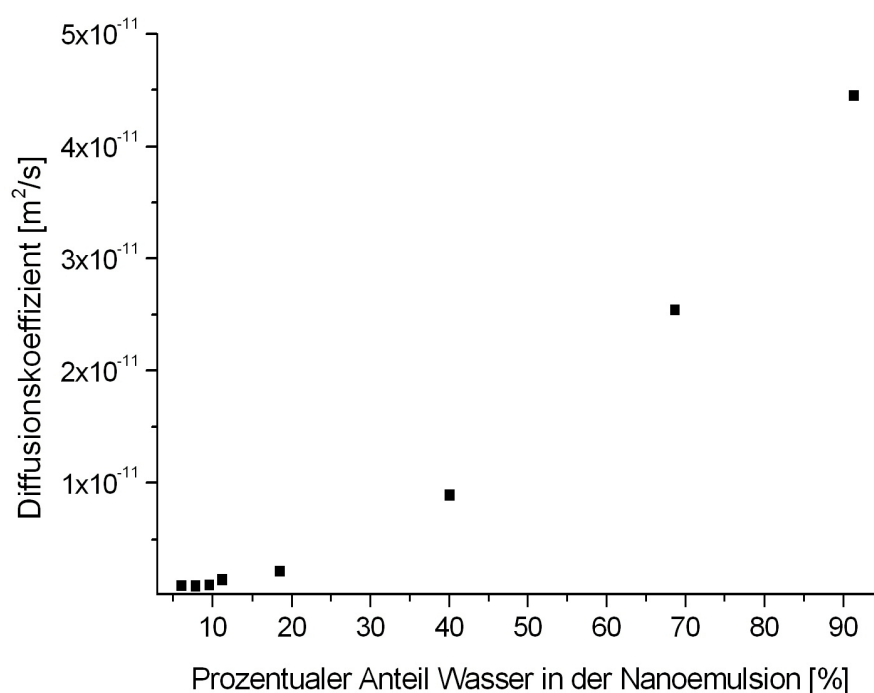


Abbildung 5-21: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der langsamen Surfactantkomponente gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsionen CCT.

Abbildung 5-21 zeigt die Änderung des Diffusionskoeffizienten der langsamen Surfactantkomponente in Abhängigkeit vom prozentualen Wasseranteil. Man erkennt sehr deutlich, dass die Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Wassergehalt steigen, was sowohl auf die Gegenwart freier Moleküle als auch auf die Bildung von Mizellen zurückgeführt werden kann. Der Absolutwert der Diffusionskoeffizienten deutet auf Letzteres hin. Eine hohe Verdünnung müsste einen sehr starken Anstieg des Diffusionskoeffizienten freier Surfactantmoleküle bewirken und die Diffusion beschleunigen. Stattdessen ähneln die Diffusionskoeffizienten von $2,5 \cdot 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Verdünnung 6 CCT) und $4,4 \cdot 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Verdünnung 7 CCT) den Werten für die Diffusion der Mizellen in der Nanoemulsion SNM. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der langsameren Komponente des Surfactants in der Nanoemulsion CCT um Mizellen handelt.

Die PFG-NMR-Ergebnisse belegen den bereits für die Nanoemulsion SNM nachgewiesenen Einfluss, den die Verdünnung auf die Nanoemulsion CCT ausübt. Die zugegebene Menge an Wasser strömt in die Wasserkanäle und vergrößert den Raum zwischen den Ölbereichen, wodurch der Diffusionskoeffizient des Wassers, des Surfactants und des Öls ansteigt. Das Öl liegt nicht mehr in polyedrischen Gebilden vor, sondern nimmt sphärische Gestalt an. Durch die Verdünnung kann bei großen Diffusionszeiten die Diffusion der gesamten Kugel bestimmt werden. Es ergibt sich ein mittlerer Radius von

275 nm. Die Diffusion des Wassers erreicht bei einem Wassergehalt von über 90% annähernd den Diffusionskoeffizienten von Wasser in reinem Wasser von $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Außerdem kann durch die Verdünnung die Koexistenz der zweiten Surfactantkomponente neben den freien Molekülen erklärt werden. Es handelt sich hierbei um Mizellen. Somit behält das bereits für die Nanoemulsion SNM formulierte Strukturmodell auch bei der Übertragung auf die Nanoemulsion CCT seine Gültigkeit.

5.1.2.3 Aufkonzentration der Nanoemulsion CCT

Um die Reversibilität der Verdünnung der konzentrierten Emulsion CCT zu überprüfen, werden, wie in Kapitel 3.5.2.2 erläutert, verschiedene Stufen der Aufkonzentration zuvor verdünnter Proben untersucht. Zum einen wird mit Hilfe der Gefriertrocknung auf schonende Weise einer verdünnten Lösung das Wasser entzogen, und zum anderen wird eine zuvor verdünnte Lösung zentrifugiert. Die jeweils aufkonzentrierten Proben werden mittels PFG-NMR untersucht. Bei der Verwendung der Gefriertrocknung wird auch das Schockgefrieren der Proben bezüglich der Zerstörung der Struktur untersucht. Zudem soll geklärt werden, ob das Schockgefrieren bei der Gefriertrocknung die Struktur der Proben zerstören kann. Um verschiedene Wasserkonzentrationen realisieren zu können, wird die Gefriertrocknung zu definierten Zeitpunkten unterbrochen.

Gefriertrocknung

Die Probe wird zunächst eingefroren und im gefrorenen Zustand einem Druck vom 0,5 mbar ausgesetzt. Dabei sublimiert das Wasser und wird mittels angeschlossenen Kühlvorrichtung aufgefangen. Dieser Vorgang kehrt den Vorgang der Verdünnung um. Daher ist zu erwarten, dass sich die Wasserkanäle wieder verengen und sowohl die Diffusion des Wassers als auch des Surfactants verlangsamt wird. Die Wasserdiffusion bleibt unabhängig von der Diffusionszeit, es kann also frei diffundieren. Je länger die Probe gefrieretrocknet wird, um so kleiner werden die Diffusionskoeffizienten des Wassers und des Surfactants, da die Wassermenge reduziert wird. Hinsichtlich des Surfactants sind zwei Komponenten zu beobachten, die freien Moleküle und die Mizellen.

Dagegen erfährt die Diffusion des Öls eine deutliche Änderung durch die Gefriertrocknung. Je länger die Probe dem Vakuum ausgesetzt wird, um so mehr „freies“ Öl bildet

sich, was einer Zerstörung der Emulsion gleichkommt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5-22 dargestellt.

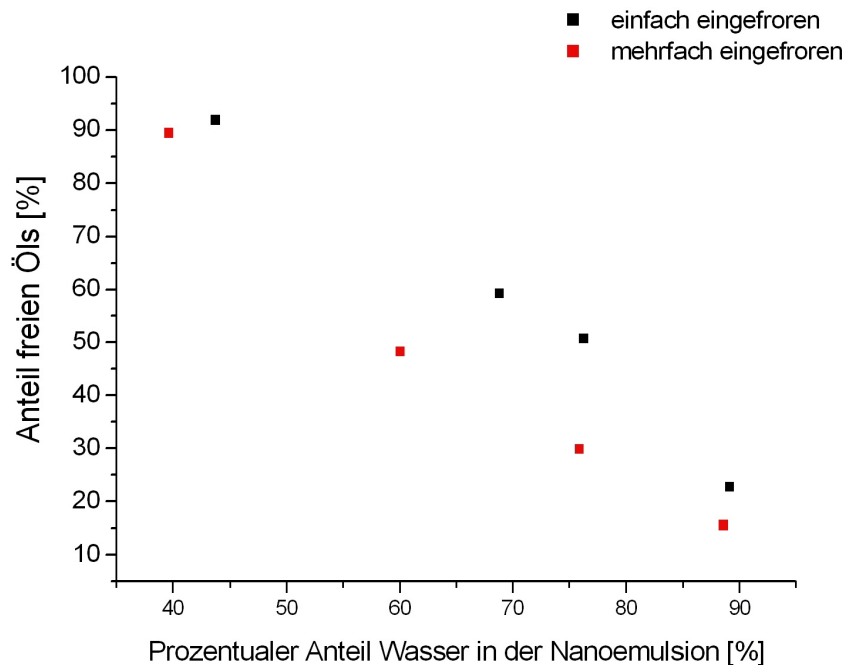


Abbildung 5-22: Auftragung des Anteils „freies“ Öl gegen den Anteil Wasser in der Nanoemulsion CCT nach der Gefriertrocknung einfach und mehrfach eingefrorener Proben.

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass ein mehrmaliges Einfrieren keinen stärkeren Einfluss auf die Struktur der Emulsion hat als das einmalige Einfrieren der Probe. Aber durch das mehrfache Einfrieren bildet sich weniger „freies“ Öl. Damit ist nachgewiesen, dass nicht das Einfrieren mit flüssigem Stickstoff die Struktur der Öltröpfchen zerstört. Je länger die jeweilige Probe dem Vakuum der Gefriertrocknung ausgesetzt ist, um so größer ist der Anteil des „freien“ Öls. Grund hierfür könnte die Vergrößerung der Oberfläche während der Sublimation des Wassers sein. Je länger die Probe der Gefriertrocknung ausgesetzt ist, um so größer wird die Oberfläche und um so größer wird Anzahl der Öltröpfchen die an diese Oberfläche gelangen. Im Fall der mehrfach eingefrorenen Probe wird die Emulsion der Lyophilisation jeweils nur zwei Stunden ausgesetzt. Die einfach eingefrorene Probe, mit einer Wasserkonzentration von 44%, wird dem Vakuum für acht Stunden ausgeliefert. Dabei befinden sich mehr Öltröpfchen an der Oberfläche und werden durch die Gefriertrocknung zerstört.

Zentrifugation

Für die Zentrifugation werden zwei Proben mit einem Wassergehalt über 90% hergestellt (s. Kapitel 3.5.2.2). Die erste Probe wird für 20 Minuten bei 13.000 *rpm*, die zweite zweimal für jeweils 30 Minuten bei 13.000 *rpm* zentrifugiert. Der klare Überstand der zweiten Probe wird nach Ablauf des ersten Zyklus abgenommen. Mit Hilfe der bereits analysierten Verdünnungen kann über eine Auftragung des bekannten Wertes für den Wassergehalt gegen das Integral aus dem ^1H -Spektrum und der daraus ermittelten Ausgleichskurve der Wasseranteil jeder beliebigen Verdünnung berechnet werden. Auf diese Weise kann ein Wassergehalt von 41,9% für die erste Probe und 22,9% für die zweite Probe berechnet werden. Daraus ergibt sich, dass der Wassergehalt über die Dauer der Zentrifugation reguliert werden kann. Das ^1H -Spektrum der zweiten Probe ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Besonders auffällig ist das sehr schwache Signal bei 3,7 ppm das dem Surfactant zuzuordnen ist, woraus zu schließen ist, dass die Emulsion einen Großteil der oberflächenaktiven Substanz durch die Zentrifugation verliert.

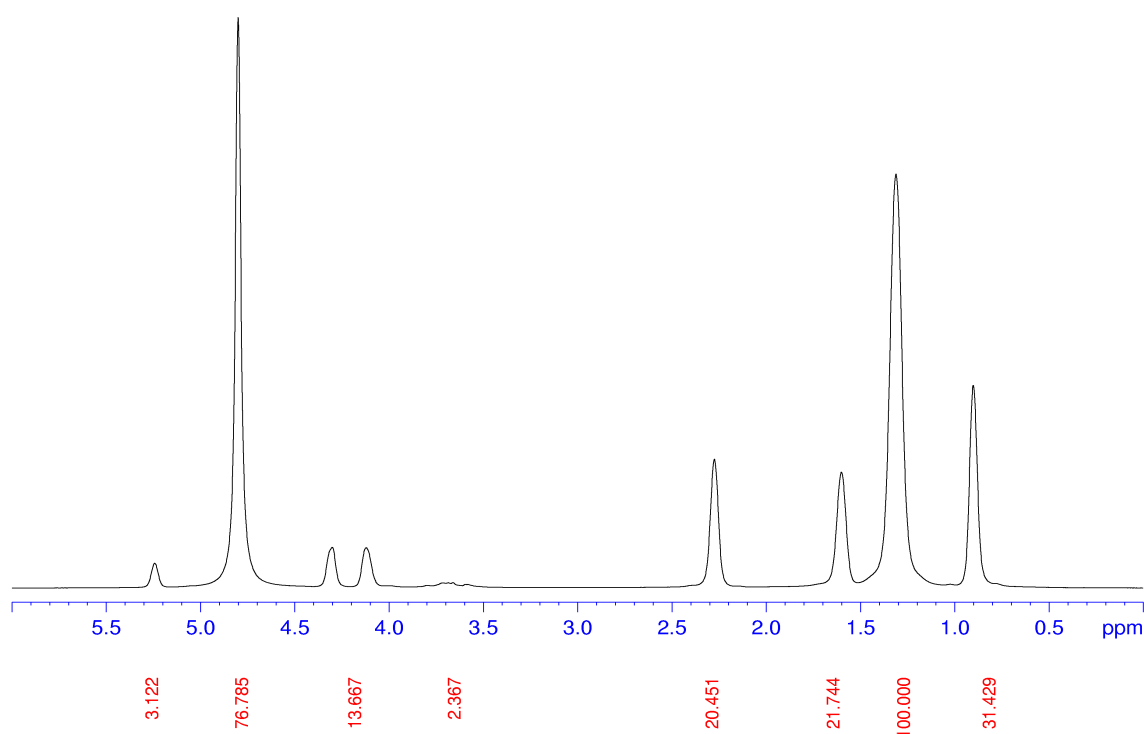


Abbildung 5-23: ^1H -Spektrum der Emulsion CCT nach zweimaliger Zentrifugation.

Durch die Zentrifugation wird das Ziel verfolgt, die zuvor verdünnte Probe in ihren Ursprungszustand zurückzuführen, also wieder eine konzentrierte Emulsion zu bilden. Zu diesem Zweck wird die Diffusion der einzelnen Komponenten mittels PFG-NMR

untersucht. Während die Gefriertrocknung keine geeignete Methode für die Wiederherstellung der alten Struktur zu sein scheint, kann mit der Zentrifugation aus der Emulsion CCT wieder eine konzentrierte Emulsion präpariert werden. Die Echozerfallsintensität des Öls zeigt die für eine gehinderte Diffusion typische Abhängigkeit von der Diffusionszeit (siehe Anhang, Abbildung 8-13). Selbst bei einer Gesamtzentrifugationszeit von 60 Minuten entsteht kein „freies“ Öl, es liegt vollständig dispergiert vor. Das Diffusionsverhalten des Wassers und des Surfactants hat sich durch die erhöhten Zentrifugalkräfte nicht verändert. Das Wasser und die darin gelösten Surfactantmoleküle können sich frei im Raum bewegen. Aufgrund der Verkleinerung der Wasserkanäle, die durch die Verdichtung der Öltröpfchen hervorgerufen wird, sinken sowohl der Diffusionskoeffizient des Wassers von $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (für reines Wasser) auf $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, als auch der Diffusionskoeffizient der gelösten Surfactantmoleküle.

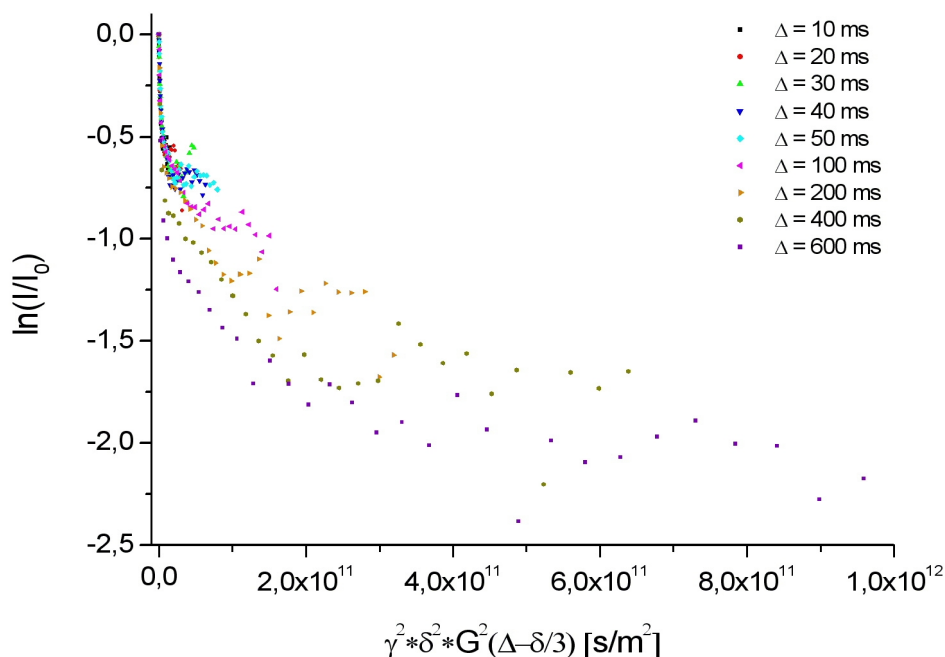


Abbildung 5-24: Echozerfallskurven des Surfactants der Nanoemulsion CCT bei verschiedenen Diffusionszeiten der zweimal zentrifugierten Probe.

In Abbildung 5-24 ist der Echozerfall des Surfactants der zweiten Probe dargestellt. Die anfänglich starke Steigung repräsentiert die Diffusion des freien Surfactants. Der Anteil der freien Moleküle beträgt nach der Zentrifugation rund 40% während der Wert in vergleichbaren Emulsionen bei rund 80% liegt. Während der Rotation trennen sich durch die Zentrifugalkraft die Teilchen mit einer größeren Dichte von den Teilchen mit einer kleineren Dichte. Die Öltröpfchen reichern sich aufgrund ihrer Dichte ($0,95 \text{ g cm}^{-3}$) an der

Oberfläche an, während die Surfactantmoleküle in der gesamten Probe verteilt sind. Durch die Entnahme der klaren Lösung nach Ablauf der ersten 30 Minuten wird der Probe ein Teil des Wassers und der darin gelösten Surfactantmoleküle entnommen.

Auf die starke Steigung der Echozerfallskurve folgt eine geringere Steigung, die von den Mizellen verursacht wird. Anhand der Kurve kann eine weitere Komponente mit einer sehr geringen Steigung nachgewiesen werden, die von den Surfactantmolekülen an der Oberfläche der Emulsionströpfchen verursacht wird.

Die Zentrifugation kann zur Aufkonzentration einer zuvor verdünnten Emulsion verwendet werden. Dadurch kann die Reversibilität der Verdünnung der von Kemira hergestellten konzentrierten Emulsionen nachgewiesen werden. Die Struktur der einzelnen Komponenten bleibt erhalten, so dass das Öl die dispergierte Phase und das Wasser die kontinuierliche Phase darstellen. Einziger Nachteil ist der Verlust des Surfactants durch die Rotation. Dem könnte durch zusätzliches Hinzufügen der oberflächenaktiven Substanz entgegengewirkt werden.

5.1.2.4 Stabilität der Nanoemulsionen CCT

Zur Überprüfung der kinetischen Stabilität der von Kemira produzierten, konzentrierten Emulsionen Stamm-Nanoemulsion CCT, Verdünnung 1 CCT (Kemira), Verdünnung 2 CCT (Kemira) und Verdünnung 3 CCT (Kemira) mit ansteigendem Wassergehalt, wird jede Probe nach drei Monaten mit der PFG-NMR untersucht. Makroskopisch können keine Veränderungen der Emulsionen beobachtet werden.

Ebenso lassen sich im Vergleich zu den frisch hergestellten Proben keine Unterschiede im Diffusionsverhalten von Öl, Surfactant und Wasser erkennen. Nach Ablauf der Zeit ist kein „freies“ Öl durch die Diffusionsmessung nachzuweisen. Das Öl stellt auch nach drei Monaten die dispergierte Phase dar. Die im Anhang dargestellte Abbildung 8-14 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit, die sich zwischen den frisch hergestellten und den drei Monate alten Proben nicht unterscheidet.

Das Wasser stellt nach wie vor die kontinuierliche Phase dar, in der die Moleküle frei diffundieren können. In Abbildung 5-25 ist zu erkennen, dass die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten lediglich um 5% voneinander abweichen.

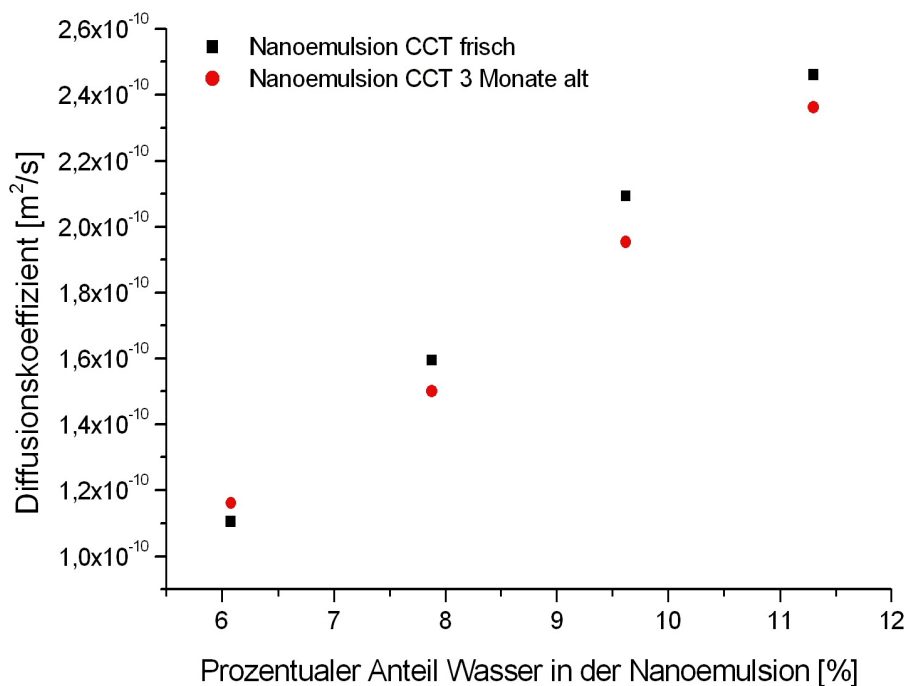


Abbildung 5-25: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wasser der Nanoemulsionen Stamm-Nanoemulsion CCT, Verdünnung 1 CCT (Kemira), Verdünnung 2 CCT (Kemira) und Verdünnung 3 CCT (Kemira) (frisch und nach 3 Monaten) gegen den prozentualen Wasseranteil.

Auch das Diffusionsverhalten der oberflächenaktiven Substanzen, die in den konzentrierten Emulsionen enthalten sind, zeigen keine Abhängigkeit von der Zeit. So ergeben die Echozerfallskurven unabhängig vom Alter der Emulsionen zwei Komponenten, die freien Moleküle und die Mizellen (s. Anhang, Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16). Die relativ großen Abweichungen zwischen den Diffusionskoeffizienten der Mizellen der frischen und der drei Monate alten Proben könnten darauf zurückzuführen sein, dass die Mizellen eine thermodynamisch stabilere Konformation in der Emulsion eingenommen haben.

Die auf die PFG-NMR gestützten Ergebnisse belegen sehr deutlich, dass die konzentrierten Emulsionen, bestehend aus dem Öl Miglyol, Wasser und den oberflächenaktiven Substanzen Ceralution F, Ceralution H und Brij 35 P, zumindest über einen Zeitraum von drei Monaten kinetisch stabil sind. Dabei scheint besonders der komplexe Aufbau des Surfactants eine entscheidende Rolle zu spielen, da dies der Hauptunterschied zwischen den konzentrierten Emulsionen CCT und denen der Nanoemulsion SNM ist.

5.1.2.5 Einfluss der Temperatur auf die Struktur der Nanoemulsion CCT

Aus der Literatur ist die sogenannte Phasenumwandlungstemperatur-Methode bekannt^[75]. Dabei kann bei geeigneter Wahl des Surfactants und der damit verbundenen temperaturabhängigen Löslichkeit in Wasser aus einer Wasser-in-Öl Emulsion eine Öl-in-Wasser Emulsion hergestellt werden. Um die Möglichkeit der Umwandlung auf diese konzentrierte Emulsion anzuwenden, wird der Einfluss der Temperatur auf die Nanoemulsion Verdünnung 2 CCT (Kemira) untersucht.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Struktur der Nanoemulsion Verdünnung 2 CCT (Kemira) zu untersuchen, wird die Probe während der PFG-NMR-Messung temperiert. Dabei wird die Probe gemäß Kapitel 3.5.4.1 zum einen über eine Wasserkühlung, zum anderen über einen Luftstrom temperiert. Aufgrund der Empfindlichkeit der Wasserkühlung darf mit dieser Methode keine höhere Temperatur als 35°C eingestellt werden. Um die Reversibilität des Systems bei Temperaturänderungen zu untersuchen, wird die Probe nach der Messung bei 35°C zunächst auf 30°C runter gekühlt und vermessen. Anschließend wird sie auf 25°C temperiert und erneut untersucht. Zur Temperierung über einen im Spektrometer integrierten Luftstrom wird die Probe zunächst auf 61°C erhitzt und dann schrittweise um jeweils 10°C abgekühlt und vermessen, wobei die niedrigste Temperatur 31°C beträgt.

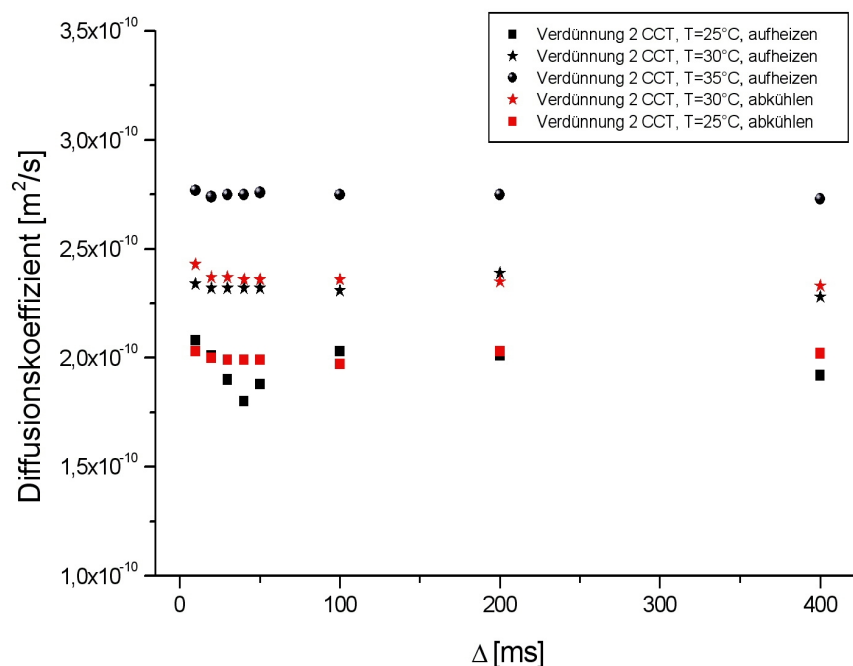


Abbildung 5-26: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wassers in der Nanoemulsion Verdünnung 2 CCT (Kemira) gegen die Diffusionszeit bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 5-26 zeigt die Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit und die damit nachgewiesene freie Diffusion des Wassers. Bemerkenswert ist die beobachtete Reversibilität der Kurvenverläufe. Die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten liegen bei gleicher Temperatur, sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen, sehr eng beieinander. Abbildung 5-26 verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Im beobachteten Temperaturbereich ergibt die Auftragung des mittleren Diffusionskoeffizienten gegen die Temperatur einen linearen Zusammenhang (siehe Anhang, Abbildung 8-17). Der Anstieg der Beweglichkeit ist auf die Erhöhung der Temperatur zurückzuführen, wodurch mehr Energie in das System eingebracht wird, und die Wassermoleküle folglich schneller diffundieren.

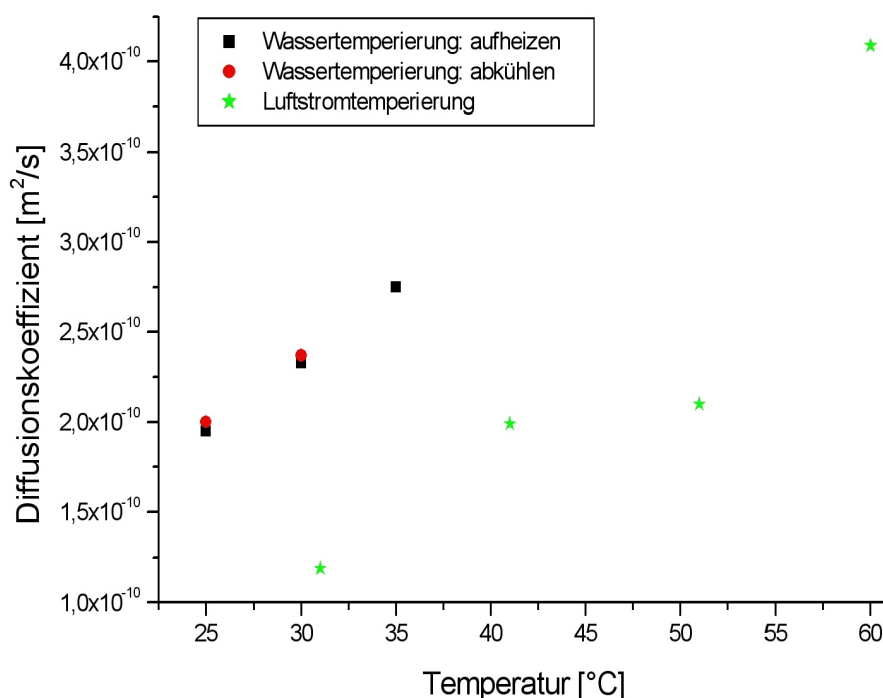


Abbildung 5-27: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wasser in der Nanoemulsion Verdünnung 2 CCT (Kemira) gegen die Temperatur (Wassertemperierung: rot und schwarz; Luftstromtemperierung: grün).

Bei der Betrachtung von Abbildung 5-27 fällt sofort auf, dass die Diffusion bei einer Temperierung mit der Luftstrom-Methode auf 31°C deutlich langsamer ist, als die Diffusion der Probe, die mit der Wasserkühlung auf 30°C gehalten wird. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass beide Temperierungsmethoden zu Geraden mit fast identischen Steigungen führen. Durch Berechnung der Geraden-Gleichungen kann eine Differenz von 19°C zwischen den linearen Verläufen nachgewiesen werden. Die Ursache für diese Abweichung kann eine ungleichmäßige Temperierung der Probe sein, zurückzuführen auf

den Luftstrom und den hochviskosen Zustand der Probe. Weiterhin könnte auch eine Strukturänderung der Emulsion dafür verantwortlich sein. Doch dann müsste auch eine Änderung des Diffusionsverhaltens der wässrigen Phase beobachtet werden, was nicht der Fall ist. Außerdem könnte sich durch die erhöhte Temperatur die temperaturabhängige Löslichkeit des Öls in Wasser oder des Wassers in Öl verändert haben. Durch die Abkühlung der Probe entsteht eine übersättigte Lösung, in der die Diffusion des Wasser durch das gelöste Öl verlangsamt wird.

Wie bereits erwähnt, ist das Diffusionsverhalten der freien Surfactantmoleküle stark mit der Diffusion der Wassermoleküle verknüpft. Dieser Zusammenhang zeigt sich auch bei der Temperierung. Bei der Auftragung der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur und der verwendeten Temperierungsmethode ergibt sich der gleiche Verlauf wie für das Wasser (vgl. Anhang, Abbildung 8-18). Wiederum verläuft die Gerade der Luftstromtemperierung 18°C unterhalb der Geraden der Wasserkühlung, erklärbar durch die vermutlich erhöhte Löslichkeit des Öls im Wasser durch die Temperaturbehandlung.

Das Diffusionsverhalten der mizellaren Surfactantfraktion zeigt bei der Temperierung mittels Wasserkühlung kaum eine Veränderung (Anhang, Abbildung 8-19). Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten zeigt eine leichte Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ , der jedoch keine gehinderte Diffusion repräsentiert. Zudem lässt sich fast keine Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur beobachten. Im Fall der Öldiffusion verhält es sich bei der Wasserkühlung ähnlich. Auch hier ist kein Temperatureinfluss zu erkennen (Anhang, Abbildung 8-20). Es ist lediglich die bereits bekannte Abhängigkeit des Echozerfalls von der Diffusionszeit zu beobachten, was dafür spricht, dass sich die Struktur der konzentrierten Emulsion bis zu einer Temperatur von 35°C nicht verändert.

Eine sehr interessante Beobachtung kann bei der Betrachtung des Diffusionsverhaltens des Öls, bedingt durch das Temperieren der Probe auf 61°C mittels Luftstrom, gemacht werden. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Diffusionszeit ändert sich nicht, es entsteht jedoch eine zweite ebenfalls diffusionszeitabhängige Komponente, deren Diffusion deutlich schneller ist (Abbildung 5-28).

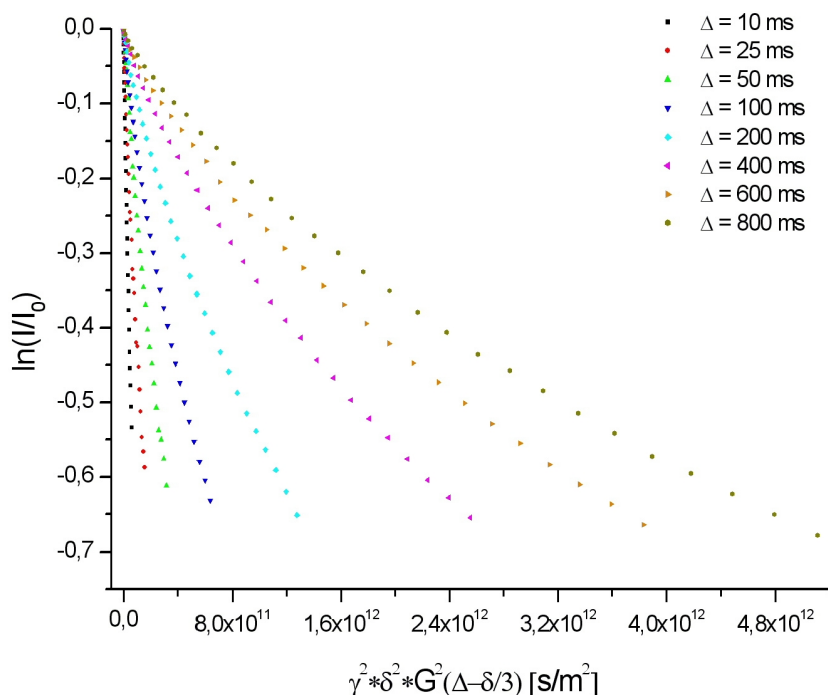


Abbildung 5-28: Echozerfallskurven des Öls der Nanoemulsion Verdünnung 2 CCT (Kemira) bei einer Temperatur von 51°C, temperiert mit Hilfe des Luftstroms, bei verschiedenen Diffusionszeiten.

Dabei kann es sich nicht um freies Öl handeln, das durch den zusätzlichen Energiebeitrag die Ölkompartimente verlässt, da diese Fraktion ebenfalls von der Diffusionszeit abhängig ist und somit das typische Verhalten einer gehinderten Diffusion zeigt. Folglich muss diese Komponente auch eingeschlossen vorliegen. Diese zweite, schnellere Komponente hat bei einer Temperierung auf 61°C lediglich einen Anteil von 2%, der aber mit fallender Temperatur zunächst auf 18%, dann auf 25% und letztlich auf 28% ansteigt. Daneben weist auch die zweite, langsamere Surfactantfraktion eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit Δ auf und somit gehinderte Diffusion im Falle der luftstromtemperierten Probe auf (siehe Anhang, Abbildung 8-21). Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass die Temperaturerhöhung die Diffusion des Öls durch die wässrige Phase begünstigt, und das sich ein Teil dieses Öls in den Mizellen sammelt. Durch die geringe Größe der Mizellen entsteht eine zweite Ölfraktion, die mit Hilfe der PFG-NMR beobachtet werden kann.

Die PFG-NMR-Messungen belegen, dass die Verdünnung 2 CCT (Kemira) bis zu einer Temperatur von mindestens 35°C stabil und strukturell unverändert vorliegt. Sowohl die Diffusion des Wassers, als auch die Diffusion der freien Surfactantmoleküle werden mit zunehmender Temperatur deutlich schneller und weisen somit eine starke Abhängigkeit

von der Temperatur auf. Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen deuten weiterhin auf eine strukturelle Änderung der Emulsion bei 61 °C hin. Bei dieser Temperatur scheint eine zweite, schnellere Fraktion des Öls zu entstehen, die ebenfalls typische Eigenschaften einer gehinderten Diffusion aufweist. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Komponente um kleinere, ölgefüllte Mizellen, die aus den bereits vorhandenen Mizellen durch die temperaturabhängige Löslichkeit des Öls im Wasser entstehen, da die Diffusion der mizellaren Fraktion durch die Temperatureinwirkung einen diffusionszeitabhängigen Echozerfall zeigt.

5.1.2.6 Polarisationsmikroskopische Ergebnisse der Nanoemulsion CCT

Gemäß der Beschreibungen in Kapitel 3.5.4.2 wird die makroskopische Untersuchung der Nanoemulsion Verdünnung 1 CCT (Kemira) (Wassergehalt: 7,88%) mit Hilfe von gekreuzten Polarisatoren durchgeführt. Mit dieser Methode können optisch anisotrope Proben untersucht werden, wohingegen optisch isotrope Materialien mit diesem Verfahren nicht charakterisiert werden können. Für die Probenvorbereitung wird die Substanz auf einen Objektträger gebracht und mittels eines Deckglases glatt gestrichen. Dabei wird darauf geachtet, dass eine möglichst dünne Schicht der Emulsion zurückbleibt.

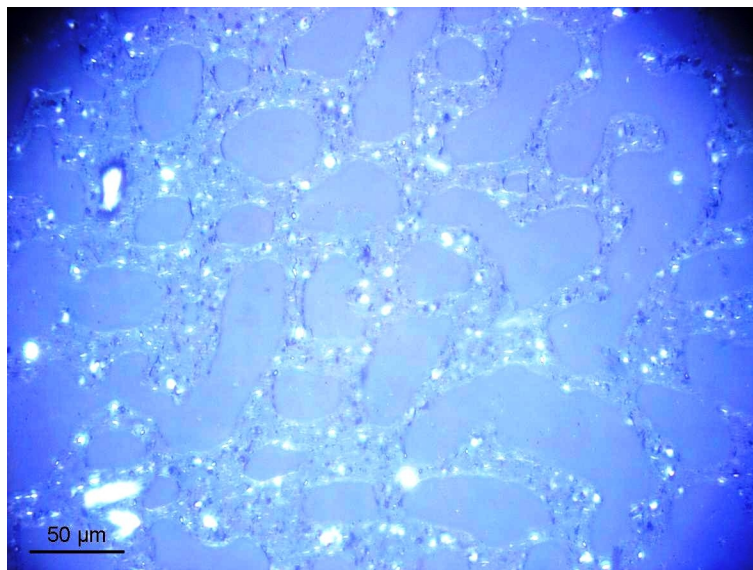


Abbildung 5-29: Lichtmikroskopische Aufnahme der Nanoemulsion Verdünnung 1 CCT (Kemira) mit 7,88% Wasser.

Abbildung 5-29 zeigt das Ergebnis der makroskopischen Charakterisierung. Deutlich sichtbar sind die relativ großen Kompartimente. Aufgrund der PFG-NMR-Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um die ölgefüllten Tröpfchen handelt. Letztlich entsprechen Größe und Form jedoch nicht den ermittelten Daten. Mit den gepulsten Feldgradienten konnte ein Radius von 275 nm nachgewiesen werden, und, bedingt durch den geringen Wassergehalt, kann von einer polyedrischen Form der Kompartimente ausgegangen werden.

In der lichtmikroskopischen Aufnahme sind jedoch abgeschlossene Bereiche mit einem Durchmesser von mindestens 25 μm zu erkennen, die keine polyedrische, sondern eine sphärische Gestalt aufweisen. Der Grund hierfür könnte in der Vorbehandlung der Probe liegen. Durch das Glattstreichen der Probe mit Hilfe des Deckgläschens wird ein gewisser Druck auf die konzentrierte Emulsion ausgeübt, der zu einem Aufspreiten und Verschmelzen einzelner Öltröpfchen führen kann.

5.1.3 Nanoemulsion DM

Die Nanoemulsion DM besteht aus dem Öl Abil 1000, dem Alkohol Pricerine 9091, drei Surfactants und Wasser. Die oberflächenaktiven Substanzen setzen sich aus Brij 35 P, Ceralution F und Ceralution H zusammen. Die Firma Kemira liefert insgesamt vier Nanoemulsionen mit unterschiedlichen Wasseranteilen. Zur Strukturaufklärung wird neben den von Kemira gelieferten Nanoemulsionen eine Verdünnungsreihe hergestellt, und jede der Lösungen mit der PFG-NMR untersucht. Zusätzlich wird die Reversibilität des Verdünnungsvorgangs durch Aufkonzentration einer verdünnten Lösung untersucht.

Die Zuordnung der Peaks (Abbildung 5-30) ergibt, dass das Signal bei 4,7 ppm dem Wasser zugeordnet werden kann, während das Triplett bei 3,5 ppm, wie bereits in der konzentrierten Emulsion CCT mit Miglyol, die Protonen des Surfactants widerspiegelt. Die restlichen Peaks bei -0,3 ppm, 1 ppm und die beiden Signale bei 6,75 ppm und 7,25 ppm können dem Polydimethylsiloxan (Abil 1000) zugeordnet werden.

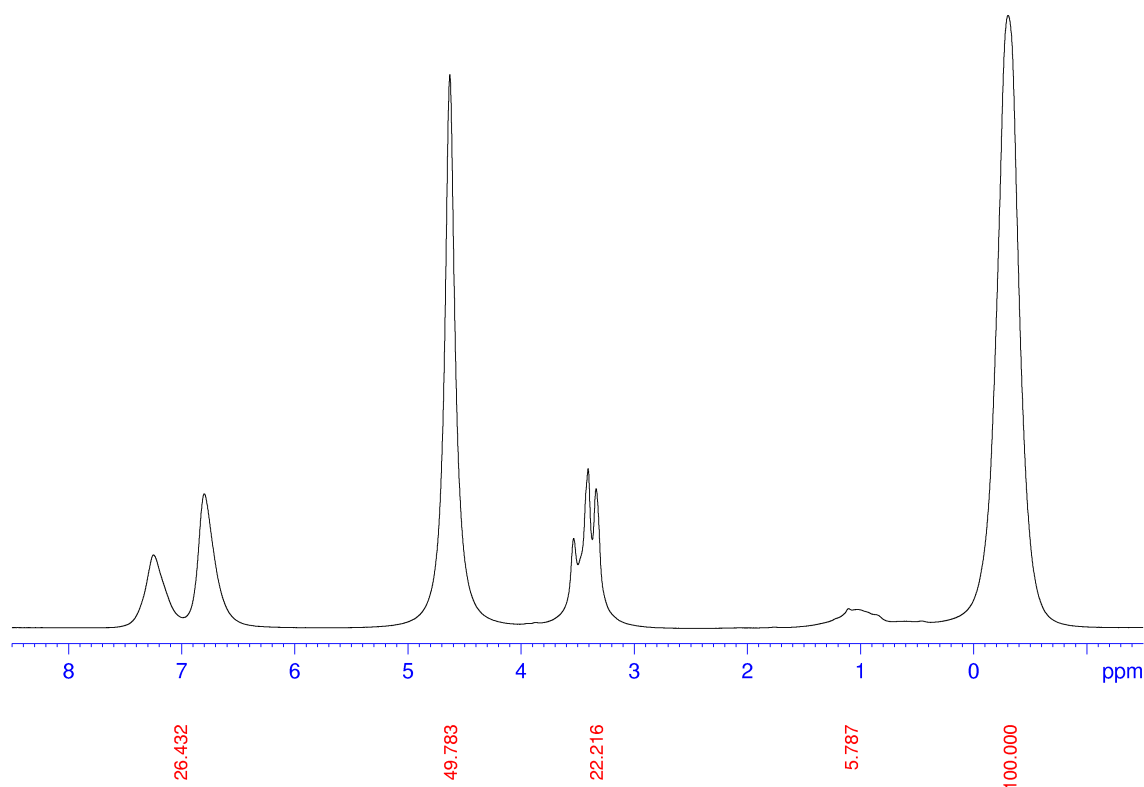


Abbildung 5-30: ^1H -Spektrum der Stamm-Nanoemulsion DM.

5.1.3.1 Auswertung der PFG-NMR-Ergebnisse der Nanoemulsion DM

In Analogie zu den Untersuchungen der konzentrierten Emulsionen mit der dispergierte Phase Miglyol, wird auch für die Nanoemulsion DM die Abhängigkeit der Echozerfallskurven der einzelnen Komponente von der Gradientenstärke untersucht. Die Nanoemulsion DM unterscheidet sich lediglich im verwendeten Öl Abil 1000 (oder Dimeticon, ein Silikonöl $[\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}]_n$) von der konzentrierten Emulsion CCT, indem die dispergierte Phase vom Miglyol dargestellt wird. Um die Struktur der Stamm-Nanoemulsion DM zu untersuchen, wird das Diffusionsverhalten der drei Komponenten Öl, Wasser und Surfactant beobachtet.

Da alle in dieser Arbeit verwendeten Nanoemulsionen auf die gleiche Weise synthetisiert wurden, ist zu erwarten, dass auch die Stamm-Nanoemulsion DM alle Merkmale einer konzentrierten Emulsion aufweist.

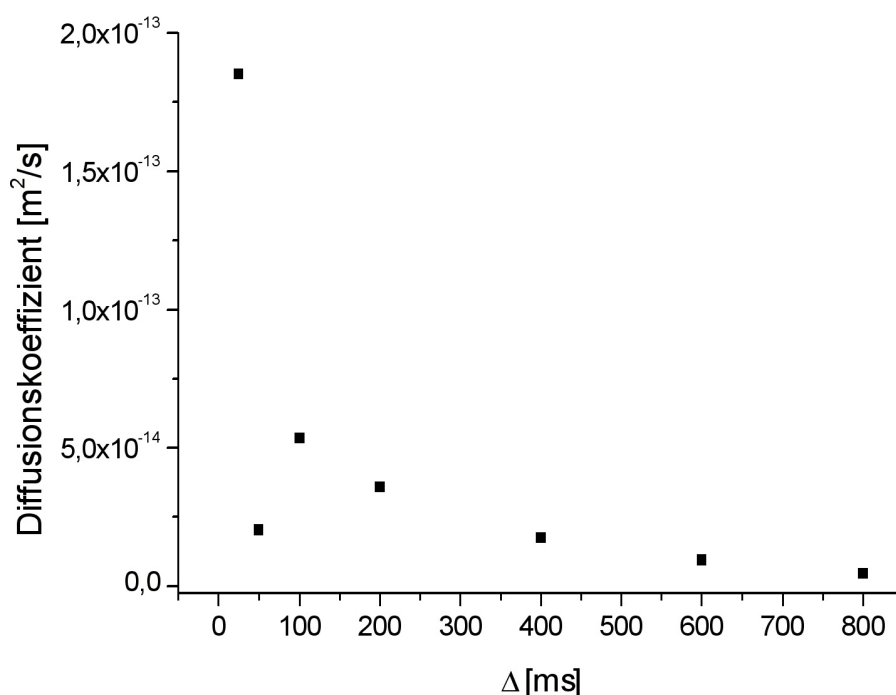


Abbildung 5-31: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponte der Stamm-Nanoemulsion DM.

Diese Vermutung wird durch die PFG-NMR-Untersuchungen gestützt und untermauert. So zeigt Abbildung 5-31 die charakteristischen Anzeichen einer gehinderten Diffusion, die belegen, dass es sich beim Dimeticon um die dispergierte Phase handelt.

Auch das Diffusionsverhalten des Wassers ähnelt dem der konzentrierten Emulsionen mit Miglyol als dispergierten Phase. Die Auswertung ergibt eine zeitunabhängige Diffusion der Wassermoleküle (Abbildung 5-32), was bedeutet, dass die Teilchen frei im Raum diffundieren können. Der mittlere Diffusionskoeffizient von $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ist siebenmal kleiner als der Wert für die Selbstdiffusion von reinem Wasser. Dies und die Information, dass die Probe 6% Wasser enthält, legen die Vermutung nahe, dass es sich auch bei dieser Probe um eine konzentrierte Emulsion handelt, in der die dispergierte Ölphase durch dünne Wasserkanäle getrennt wird.

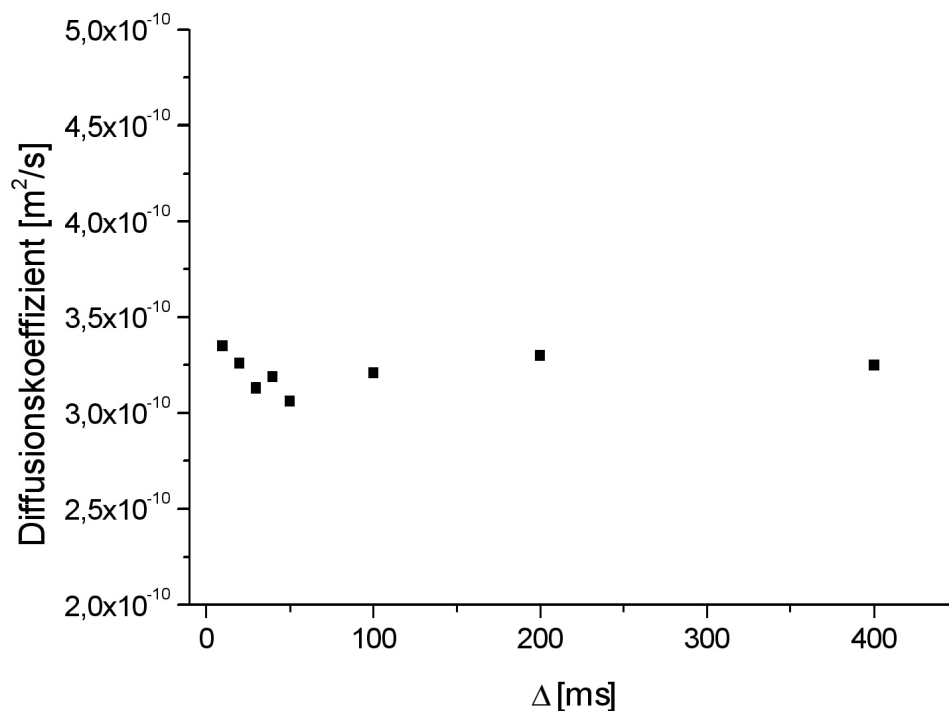


Abbildung 5-32: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Wasserkomponente der Stamm-Nanoemulsion DM.

Die Echozerfallskurve zeichnet in Abhängigkeit vom Produkt aus Gradientenstärke, der Diffusionszeit und dem gyromagnetischen Verhältnis des Surfactants den bereits bekannten Verlauf (Abbildung 5-33). Es lassen sich zwei Komponenten mit unterschiedlichen Steigungen und somit verschiedenen Diffusionskoeffizienten beobachten, wobei jede dieser Komponenten frei diffundieren kann. Die freien Surfactantmoleküle mit $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die einen Anteil von 80% ausmachen, besitzen eine deutlich größere Beweglichkeit und diffundieren schneller. Analog zur konzentrierten Emulsion mit Miglyol als organischen Phase, entspricht das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten des Wassers und der freien Surfactantmoleküle 3:1. Die zweite Fraktion kommt zu 20% vor und bildet in der wässrigen Phase Mizellen.

Damit ist bewiesen, dass auch die Stamm-Nanoemulsion DM, die sich von der konzentrierten Emulsion CCT durch das verwendete Öl und von der konzentrierten Emulsion SNM durch das verwendete Surfactant und Öl unterscheidet, alle Charakteristika einer konzentrierten Emulsion aufweist. Das Öl liegt in der dispergierten Phase vor, und die mit Öl gefüllten Kompartimente werden durch das Surfactant stabilisiert. Desweiteren werden die Öltröpfchen durch kleine Wasserkanäle mit gelösten Surfactantmolekülen und Mizellen voneinander getrennt.

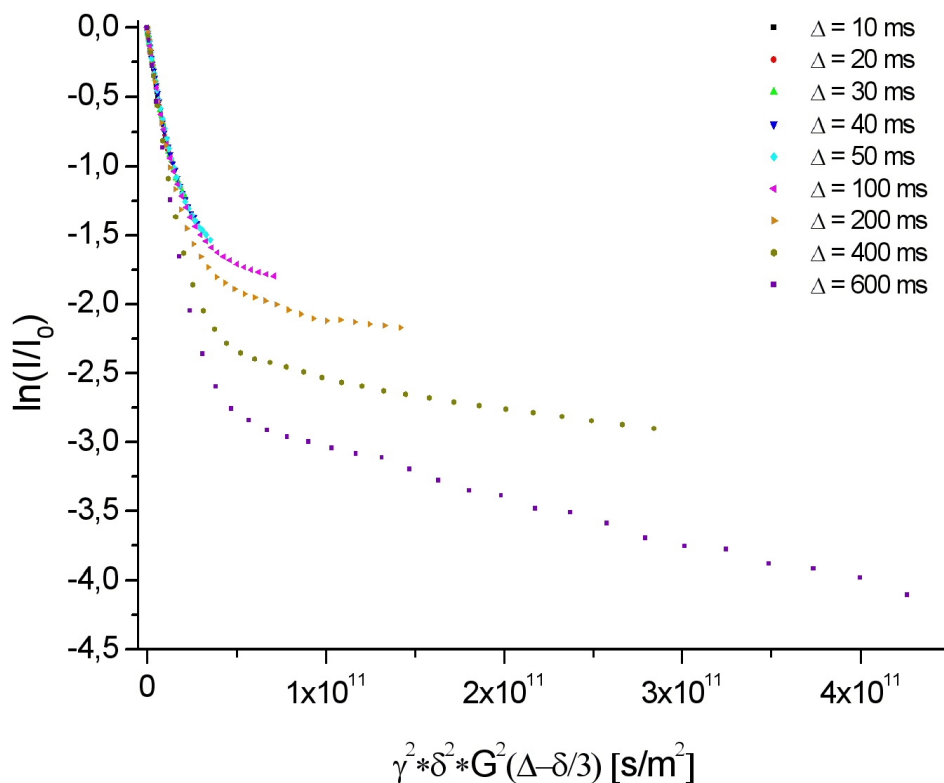


Abbildung 5-33: Echozerfallskurven des Surfactants der Stamm-Nanoemulsion DM bei verschiedenen Diffusionszeiten.

5.1.3.2 Verdünnung der Nanoemulsion DM

Nachdem die Struktur der verschiedenen von Kemira hergestellten Proben als konzentrierte Emulsionen beschrieben werden konnten, wobei die Struktur von der verwendeten dispergierten Phase und der oberflächenaktiven Substanz unabhängig ist, ist insbesondere das Verhalten auf eine Verdünnung mit Wasser von großem Interesse. Um die mögliche Veränderung der Struktur der Emulsion zu charakterisieren, werden die Verdünnungen gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.5.3.1 hergestellt und mit Hilfe der PFG-NMR untersucht.

Die Firma Kemira stellt neben der bereits charakterisierten Stamm-Nanoemulsion DM mit einem Wassergehalt von 6,08% auch die Verdünnungen 1 DM (Kemira) (7,88% Wasser), Verdünnung 2 DM (Kemira) (9,62% Wasser) und Verdünnung 3 DM (Kemira) (11,3% Wasser) her (siehe Tabelle 3-6 in Kapitel 3.5.3.1). Zusätzlich werden gemäß Kapitel 3.5.3.1 zwölf weitere Verdünnungen hergestellt.

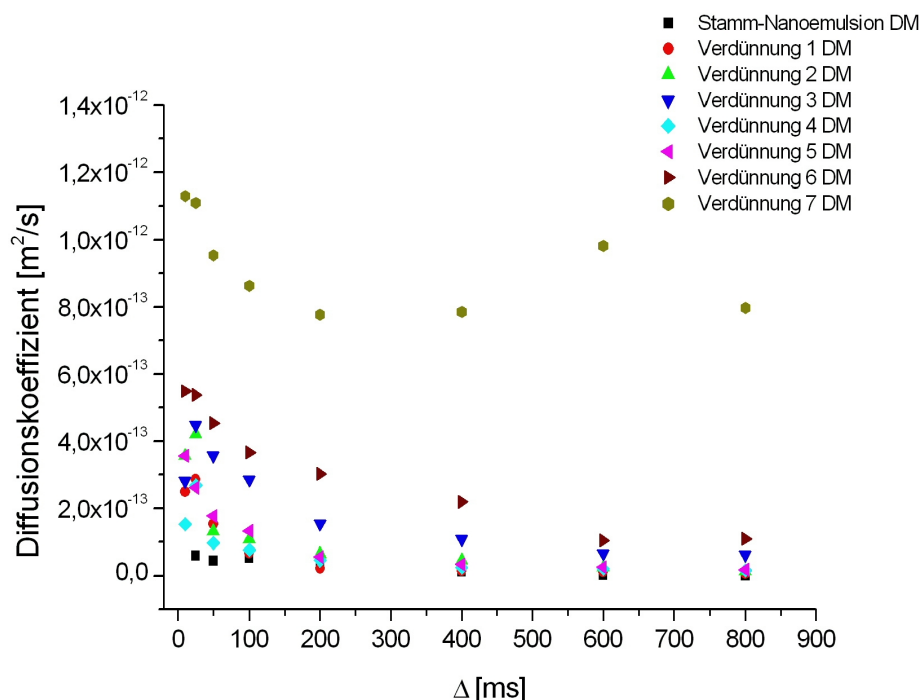


Abbildung 5-34: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponekte der Nanoemulsion DM für verschiedene Verdünnungen.

Wie in Abbildung 5-34 zu erkennen ist, bleibt der Diffusionskoeffizient abhängig von der Diffusionszeit und zeigt das typische Verhalten einer gehinderten Diffusion. Auch bei einem Wasseranteil von über 90% stellt das Dimeticon die dispergierte Phase dar. Anhand der Abbildung wird ersichtlich, dass sich die Diffusion der ersten eingeschlossenen Phase erst bei einem Wasseranteil von fast 70% verändert. Dies ist an der Lage der Kurve im Diagramm erkennbar. Bei einem Wassergehalt von über 90% scheint die Bewegung der gesamten Öltröpfchen erfasst worden zu sein. Es ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $7,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, der mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 5-4) in einen mittleren Radius von 314 nm umgerechnet werden kann. Das bedeutet, dass die mit Dimeticon gefüllten Emulsionströpfchen radial um 39 nm größer sind als die mit Miglyol gefüllten Kompartimente. Dabei kann dieser Größenunterschied direkt auf das verwendete Öl zurückgeführt werden, da alle anderen Parameter als konstant betrachtet werden können.

Auch das Diffusionsverhalten des Wassers zeigt keine strukturellen Veränderungen. Die Diffusion weist keine Abhängigkeit von der Diffusionszeit auf (vgl. Abbildung 8-22). Durch die Zugabe des Wassers steigt der Diffusionskoeffizient. Das Wasser dringt in die kleinen Kanäle ein und vergrößert diese. Aufgrund des größeren zur Verfügung stehenden Raums, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit deutlich zu. Da sich strukturell nichts in der

Probe ändert, kann sich das Wasser ungehindert und frei im Raum bewegen. Abbildung 5-35 illustriert den Anstieg des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Verdünnung bzw. von der Wassermenge. Mit sehr guter Näherung kann ein linearer Zusammenhang erstellt werden. Die Regressionsgerade besitzt die Form:

$$D = 2,17 \cdot 10^{-11} \cdot \text{Anteil des Wassers} + 1,56 \cdot 10^{-11}$$

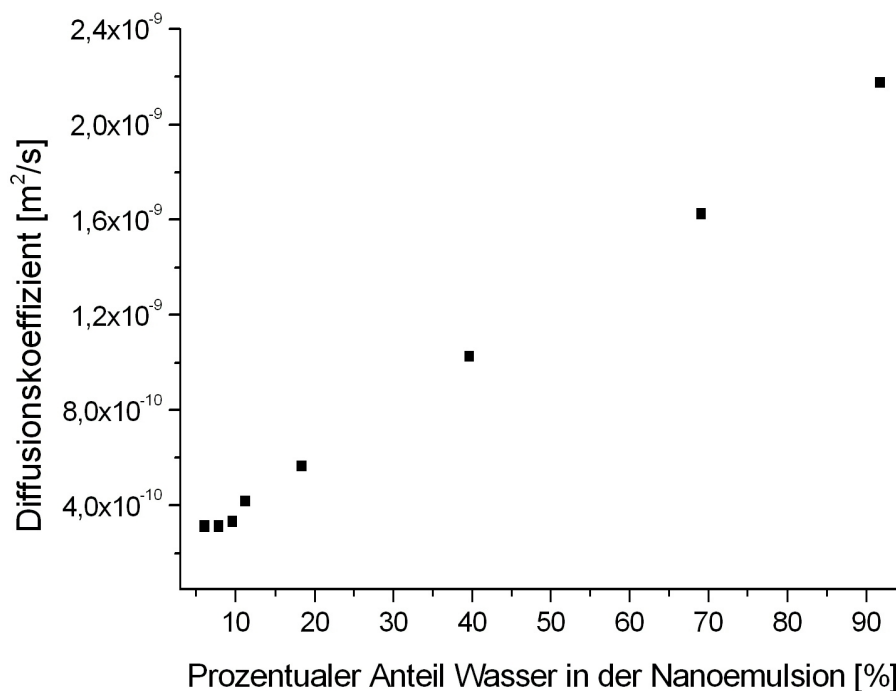


Abbildung 5-35: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wassers gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsionen DM.

Die Verdünnung der konzentrierten Emulsion DM mit Wasser bewirkt eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der freien Surfactantmoleküle. Diese Tatsache ist erst einmal nicht weiter verwunderlich, da durch die Vergrößerung der Wasserkanäle auch die freien Surfactantmoleküle mehr Raum zur Diffusion erhalten. Abbildung 5-36 zeigt den Verlauf des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad. Der Kurvenverlauf ist schwer zu charakterisieren. Aufgrund der Strukturähnlichkeit der konzentrierten Emulsionen aus Miglyol und Dimeticon sollte es auch zu vergleichbaren Veränderungen kommen, die durch die Wasserzugabe ausgelöst werden. Demnach müsste ein linearer Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Wasseranteil bestehen. Die Abweichungen im niedrigen Wasseranteilbereich kann auf die fehlende Homogenisierung zurückgeführt werden. Es hat jedoch den Anschein, dass der Diffusionskoeffizient bei 91,78% einem Grenzwert entgegen strebt, der bei ungefähr $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt. Die

Existenz eines solchen Grenzwertes wäre durchaus realistisch, da der Diffusionskoeffizient der Surfactantmoleküle durch die Verdünnung der Probe dem Diffusionskoeffizienten in reinem Wasser immer ähnlicher wird. Durch die Messung der konzentrierten Emulsion CCT ist jedoch ein Diffusionskoeffizient von $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für einen Wasseranteil von 91% bekannt. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß wie der für die Emulsion mit Dimeticon. Ein Grund könnte die durch das Dimeticon veränderte Viskosität des Wassers sein. Ein kleiner Teil des Polydimethylsiloxan löst sich im Wasser und erhöht die Viskosität, wodurch sich das Diffusionsverhalten aller darin gelösten Substanzen verändert.

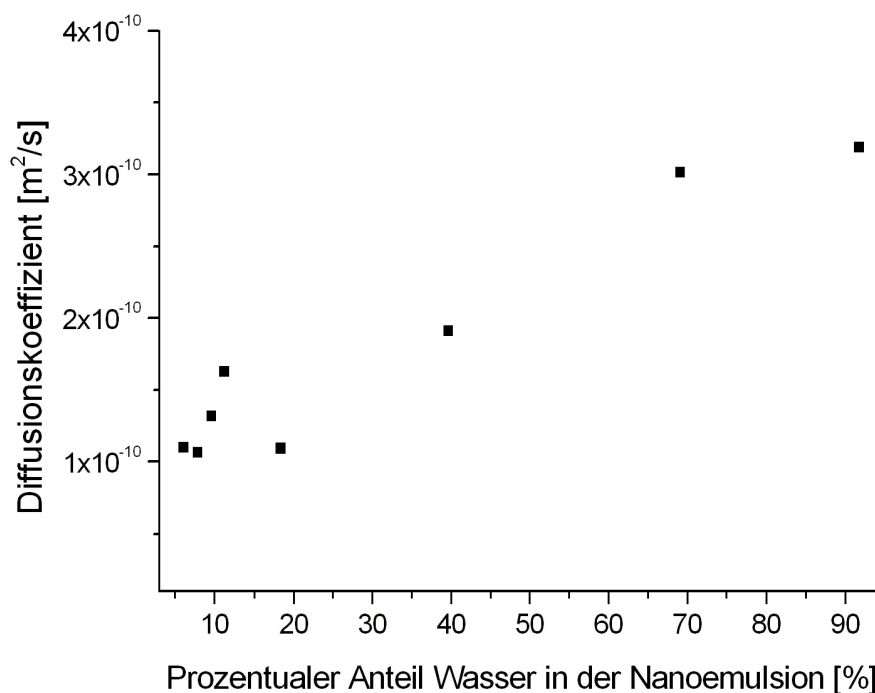


Abbildung 5-36: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der freien Surfactantmoleküle gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsionen DM.

Für die mizellare Komponente zeichnet sich anhand Abbildung 5-37 keine Tendenz für die Abhängigkeit der Diffusion vom Wassergehalt ab. Das ist sehr verwunderlich, da den Mizellen mit zunehmendem Wasseranteil normalerweise mehr Raum für die Diffusion zur Verfügung steht, und der Diffusionskoeffizient in Folge dessen steigt. Vergleicht man jedoch die Absolutwerte der Koeffizienten mit den Werten der Verdünnungen CCT, so wird ersichtlich, dass die Endwerte sehr ähnlich sind. So kann für eine Verdünnung der Nanoemulsion CCT mit einem Wassergehalt von 68,74% ein Diffusionskoeffizient von $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gefunden werden, während bei einer Verdünnung der konzentrierten Emulsion DM mit einem Wasseranteil von 69,14% ein Diffusionskoeffizient von

$1,84 \cdot 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ beobachtet werden kann. Es lässt sich keine Tendenz in der Abhängigkeit vom Wassergehalt erkennen, weil die mizellare Komponente bereits bei sehr geringen Wassermengen seine maximale Diffusionsgeschwindigkeit erreicht hat. Daher hat weiteres Verdünnen keinen Einfluss auf die Diffusion dieser Fraktion.

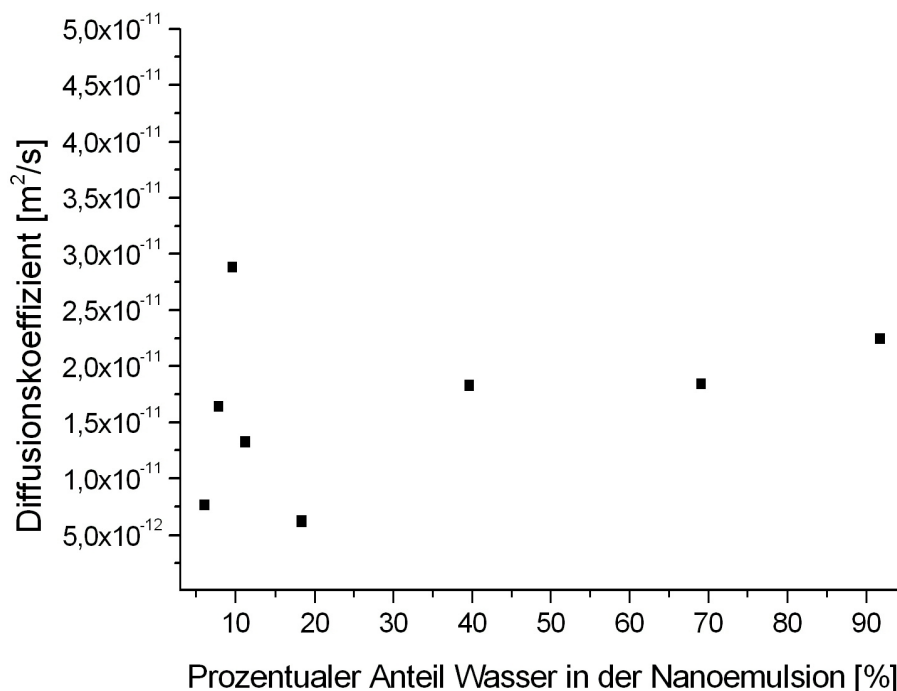


Abbildung 5-37: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der mizellaren Surfactantkomponente gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsionen DM.

Die konzentrierte Emulsion, bestehend aus Polydimethylsiloxan, Wasser und einer Surfactantmischung, reagiert auf eine schrittweise Verdünnung mit Wasser in der gleichen Weise wie die Emulsion mit Miglyol. Auf struktureller Ebene verändert sich die Emulsion nicht. Aus einer konzentrierten Öl-in-Wasser Emulsion mit über 75% dispergierter Phase, wird eine gewöhnliche Öl-in-Wasser Emulsion, in der die kontinuierliche Phase den größten Anteil ausmacht. Aus den polyedrisch-geformten Ölkompartmenten werden kugelförmige Ölgebilde. Das Diffusionsverhalten des Öls zeigt unabhängig vom Wassergehalt die typischen Charakteristika einer gehinderten Diffusion und bildet die dispergierte Phase. Durch die Verdünnung erhöht sich der Diffusionskoeffizient des Wassers linear mit dem Wassergehalt, das Wasser bleibt die kontinuierliche Phase. Damit ist bewiesen, dass auch die Nanoemulsion DM im reinen Zustand eine konzentrierte Emulsion ist, die auf Verdünnung mit Wasser keine strukturelle Veränderung zeigt.

5.1.3.3 Aufkonzentration der Nanoemulsion DM

Die Aufkonzentration einer zuvor verdünnten Probe der konzentrierten Emulsion aus Dimeticon und Wasser erfolgt gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.5.3.2 auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen wird der Probe mit Hilfe der Gefriertrocknung Wasser entzogen, zum anderen wird der Dichteunterschied zwischen Wasser und Öl bei der Zentrifugation ausgenutzt. Bei der Gefriertrocknung wird der Einfluss des Einfrierens auf die Struktur der Emulsion überprüft, indem eine Probe insgesamt viermal eingefroren wird, und jeweils eine Probe entnommen wird. Zum Vergleich werden fünf verschiedene Proben nur einmal eingefroren und der Lyophilisation ausgesetzt.

Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung ist eine Methode, mit der eine Probe auf besonders schonende Weise getrocknet werden kann. Dabei wird die wässrige Probe eingefroren und einem Druck von 0,5 mbar ausgesetzt. Dadurch sublimiert das Wasser und wird an einer angeschlossenen Kühlvorrichtung aufgefangen. Unter der Annahme, dass der Verdünnungsvorgang reversibel verläuft, ist zu erwarten, dass die Emulsion durch die Reduzierung der Wassermenge wieder in eine konzentrierte Emulsion übergeht, wobei die Struktur der Substanz nicht verändert wird. Somit bleibt das Wasser die kontinuierliche Phase, in der ein Teil der Surfactantmoleküle frei diffundieren kann, während Dimeticon dispergiert vorliegt. Mit der Reduktion der Wassermenge ist eine Verlangsamung der Wasser- und Surfactantdiffusion verbunden, was mit der PFG-NMR experimentell nachgewiesen werden kann. Die Diffusion des Wassers ist unabhängig von der Diffusionszeit und weist den für eine freie Diffusion typischen Verlauf der Echozerfallskurve auf. Dabei zeigt sich auch keine Abhängigkeit von der Anzahl der Einfriervorgänge. Außerdem kann nachgewiesen werden, dass der Diffusionskoeffizient durch die Gefriertrocknung und den damit einhergehenden Wasserverlust abnimmt (Abbildung 5-38). Auch das Diffusionsverhalten des Surfactants folgt den Erwartungen. Sowohl die Diffusion der freien Moleküle als auch die Diffusion der mizellaren Komponente nehmen mit zunehmender Dauer der Gefriertrocknung ab. Durch die Reduktion des Wassers werden die Kanäle kleiner, und die Diffusion des Surfactants wird beeinträchtigt. Daraus ergibt sich, dass das Einfrieren der Probe weder eine Auswirkungen auf die Diffusion des Wassers noch auf die des Surfactants hat. Folglich ist die Verdünnung bezüglich der Wasser- und Surfactantkomponenten reversibel.

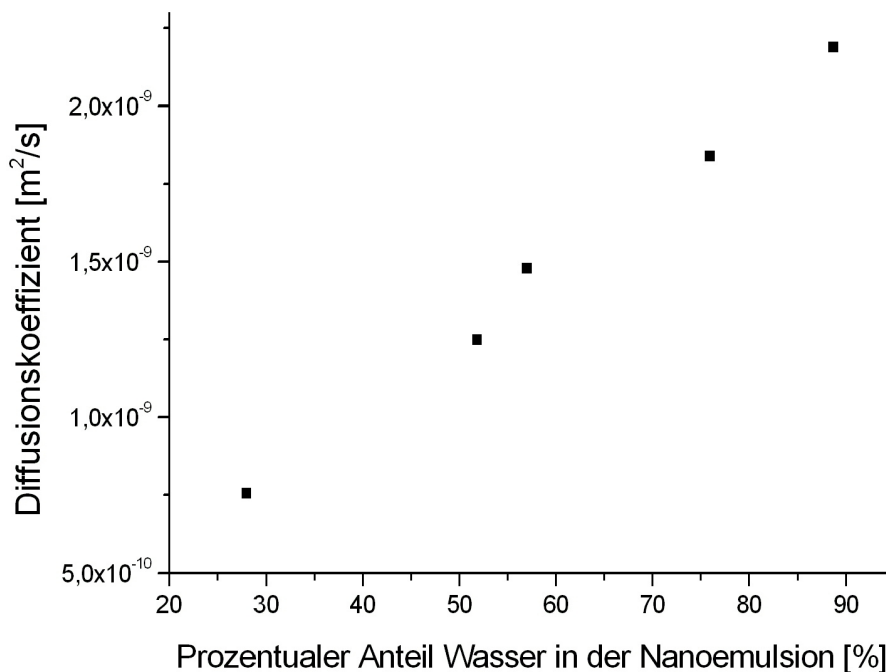


Abbildung 5-38: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wassers nach der Gefriertrocknung gegen den prozentualen Anteil des Wassers in der Emulsion DM.

Die Zerstörung der Emulsionsstruktur ist nur noch in der dispergierten Phase möglich. Wie bereits im Fall der Emulsion CCT beschrieben (Kapitel 5.1.2.3), lässt sich die Auflösung der Tröpfchen mit der PFG-NMR sehr gut beobachten. Die Öltröpfchen lösen sich auf, und es findet eine Entmischung statt.

Die PFG-NMR-Ergebnisse der gefriergetrockneten Proben, bei der jede Verdünnung lediglich einmal eingefroren wird, zeigen mit andauernder Lyophilisation einen Anstieg des Anteils „freien“ Öls. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Öltröpfchen durch das Vakuum zerstört werden. Je länger der verringerte Druck auf die sphärischen Gebilde wirkt, um so mehr „freies“ Öl entsteht. In Abbildung 8-23 (Anhang) ist ein Beispiel für den Echozerfall des Öls bei verschiedenen Diffusionszeiten dargestellt. Die Unabhängigkeit dieser Kurven von Δ belegt die Entstehung des „freien“ Öls. Die Beobachtung kann bei der mehrfach eingefrorenen Probe nicht gemacht werden. Hier zeigt die dispergierte Phase auch nach Ablauf von insgesamt fünf Lyophilisationsvorgängen das charakteristische Verhalten einer gehinderten Diffusion. Durch die Gefriertrocknung kann ein Wassergehalt von 11,51% erreicht werden, wobei die Struktur der konzentrierten Emulsion wiederhergestellt werden kann. In Abbildung 5-39 ist zu erkennen, dass die Echointensität von der Diffusionszeit abhängt, und die Diffusion gehindert ist.

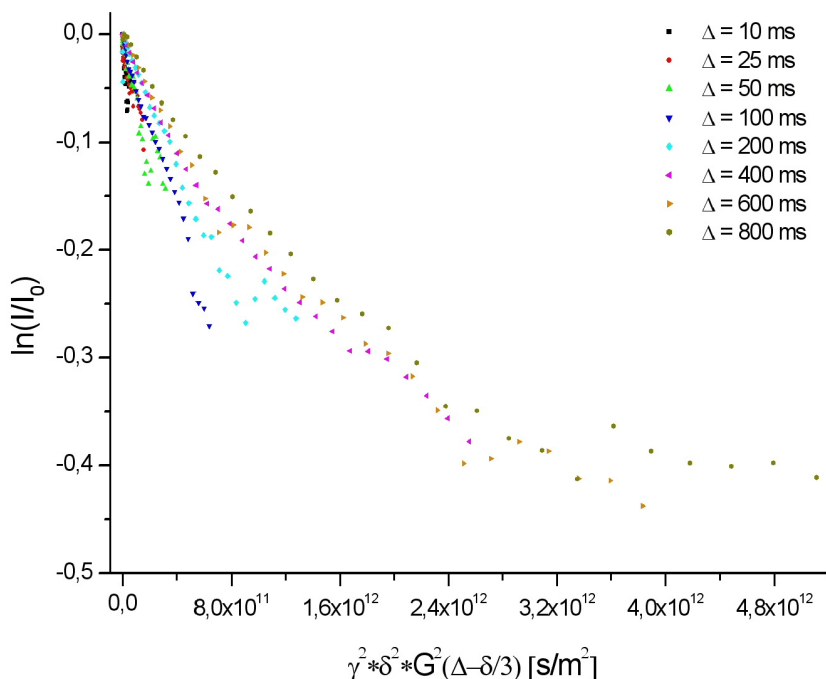


Abbildung 5-39: Echozerfall des Öls einer verdünnten Probe der Nanoemulsion DM mit einem Wassergehalt von 11,51% nach der Gefriertrocknung. Die Probe wurde insgesamt fünfmal eingefroren.

Der Umstand, dass die Struktur der mehrfach eingefrorenen Probe erhalten bleibt, bei den einfach eingefrorenen Emulsionen jedoch zerstört wird, muss an dem Einfluss des Einfrierens liegen. Die Ursache könnten die unterschiedlichen Oberflächen sein, an denen die Sublimation stattfindet. Während der Gefriertrocknung sublimiert das Eis, und die Grenzfläche zwischen Gasraum und gefrorener Probe vergrößert sich. Am Anfang der Lyophilisation befindet sich Wasser auf der Oberfläche der Probe, welches mit andauernder Gefriertrocknung sublimiert. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Öltröpfchen an die Grenzfläche gelangen. Je länger eine Lösung ununterbrochen an die Gefriertrocknung angeschlossen ist, um so mehr Emulsionströpfchen befinden sich an der Oberfläche und müssen dem Vakuum standhalten. Die mehrfach eingefrorene Probe wird für die NMR-Charakterisierung aufgetaut, wobei sich die Oberfläche verringert. Wird diese Probe erneut eingefroren und dem Vakuum ausgesetzt, dauert es einige Zeit bis Öltröpfchen an die Grenzfläche gelangen. Darin könnte der Grund liegen, dass die Struktur im Fall der mehrfach eingefrorenen Emulsion erhalten bleibt, während bei der einfach eingefrorenen Probe „freies“ Öl gebildet wird.

Die PFG-NMR-Untersuchungen haben belegt, dass die Gefriertrocknung eine Möglichkeit bietet, eine verdünnte Emulsion in eine konzentrierte Emulsion zu überführen. Das

funktioniert jedoch nur, wenn die Emulsion mehrfach aufgetaut und wieder eingefroren wird. Es kann nachgewiesen werden, dass das Wasser unverändert die kontinuierliche Phase mit darin gelösten freien Surfactantmolekülen und Mizellen darstellt, und dass das Öl unbeeinflusst durch die Lyophilisation dispergiert vorliegt. Somit ist die Reversibilität des Verdünnungsvorgangs der konzentrierten Emulsion mit Dimeticon als dispergierte Phase bewiesen.

Zentrifugation

Eine Wiederherstellung der alten Struktur aus einer zuvor verdünnten Probe ist mit Hilfe der Gefriertrocknung zwar möglich, dies nimmt jedoch zum einen viel Zeit in Anspruch und zum zweiten ist es mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Aus diesem Grund wird der Versuch unternommen, das überschüssige Wasser mit der Zentrifugation zu entfernen. Dadurch soll aus einer normalen Emulsion, bei der die kontinuierliche Phase überwiegt, eine konzentrierte Emulsion hergestellt werden, bei der die dispergierte Phase im Überschuss vorliegt. Zu diesem Zweck werden zwei Proben mit einem Wassergehalt über 90% gemäß Kapitel 3.5.3.2 hergestellt und zwei verschiedenen Zentrifugationsprogrammen unterworfen. Analog zur Charakterisierung der Miglyolemulsion kann auch bei der Nanoemulsion DM über eine Verdünnungsreihe und eine Auftragung des Wassergehalts gegen das Integral des Wassersignals aus dem ^1H -NMR Spektrum die Wassermenge in der zentrifugierten Probe bestimmt werden. Mit Hilfe einer Regressionsgleichung kann für die Probe, die 20 Minuten lang zentrifugiert wurde, ein Wassergehalt von 39,2% berechnet werden, während sich für die Probe, die insgesamt eine Stunde zentrifugiert wurde, ein Wasseranteil von 23,5% ergibt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Wassergehalt der Emulsion über die Zentrifugationszeit beliebig eingestellt werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 5-40 der zweimal rotierten Probe belegt, dass der Substanz wie im Fall der Emulsion CCT durch die Zentrifugation die oberflächenaktive Substanz entzogen wird. Das Surfactant löst sich im Wasser. Da aber nach Ablauf der ersten Zentrifugation der größte Teil des Wassers entfernt wird, geht auch ein Großteil des Surfactants verloren.

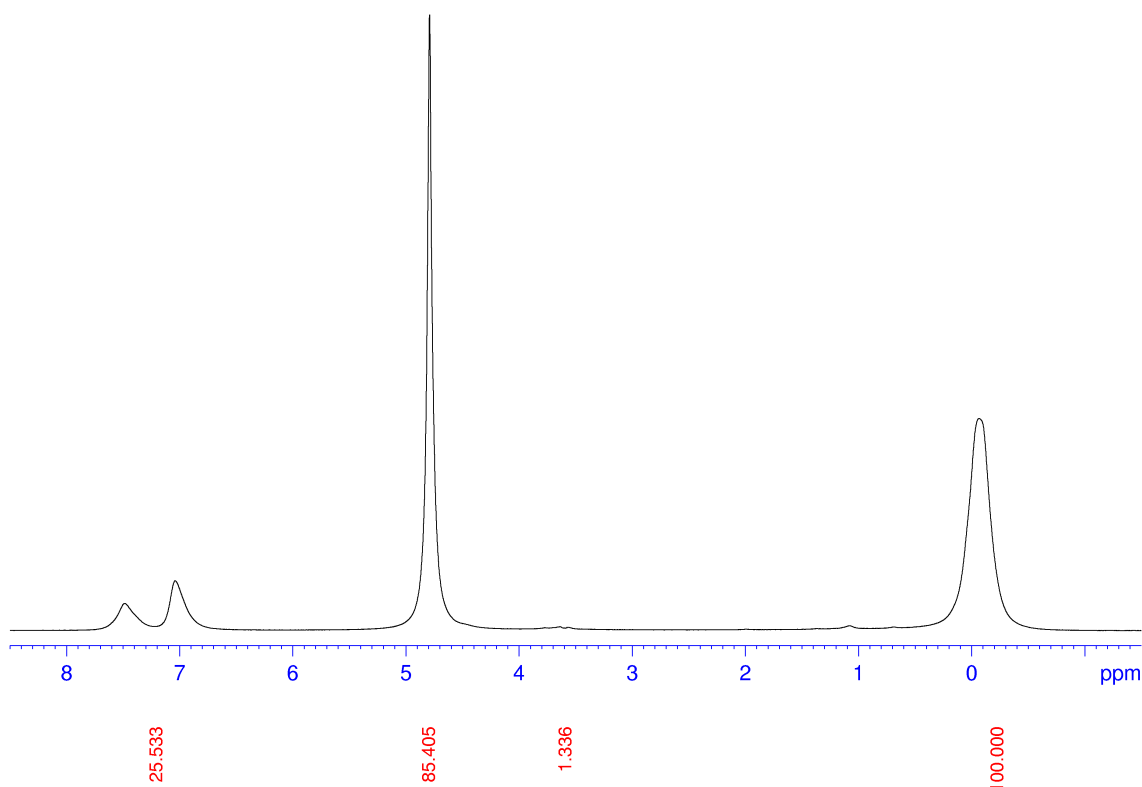


Abbildung 5-40: ^1H -Spektrum der Emulsion DM nach zweimaliger Zentrifugation.

Mit der Zentrifugation wird versucht das Wasser auszutreiben, und die Emulsions-tröpfchen zu verdichten. Dabei soll die Struktur im wesentlichen erhalten bleiben. Mit der PFG-NMR wird das Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten Öl, Wasser und Surfactant untersucht. Der Echozerfall weist den für eine gehinderte Diffusion typischen diffusionszeitabhängigen Verlauf für die Ölkomponente auf (s. Anhang, Abbildung 8-24). Somit ist nachgewiesen, dass das Öl in den Öltröpfchen bleibt. Das Wasser stellt nach wie vor die kontinuierliche Phase dar, weil der Diffusionskoeffizient keine Abhängigkeit von Δ zeigt (s. Anhang, Abbildung 8-25). Der Diffusionskoeffizient von $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ deutet an, dass die Wasserkanäle im System durch die Zentrifugation kleiner werden, und das System in seine ursprüngliche Struktur übergeht. Auch das Diffusionsverhalten des Surfactants ändert sich durch die Zentrifugation nicht. Die gelösten Moleküle diffundieren frei im Wasser und stehen im Gleichgewicht mit ihren Mizellen.

Neben der Gefriertrocknung, die für die Wiederherstellung der ursprünglichen Struktur der konzentrierten Emulsion nur bedingt geeignet ist, ist die Zentrifugation eine sehr schnelle und effektive Methode, um aus der verdünnten Emulsion mit dem dispergierten Dimeticon eine konzentrierte Emulsion zu präparieren. Um den Verlust des Surfactants

wieder auszugleichen, wäre eine Zugabe der oberflächenaktiven Substanz möglich. Die Reversibilität der Verdünnung der konzentrierten Emulsion DM kann sowohl durch die Lyophilisation als auch durch die Zentrifugation nachgewiesen werden.

5.1.3.4 Stabilität der Nanoemulsionen DM

Mit der PFG-NMR konnte die Struktur der von Kemira produzierten Substanzen als konzentrierte Emulsion ermittelt werden. Aufgrund des großen Anteils der dispergierten Phase zeigen viele dieser Emulsionen eine begrenzte Stabilität. Um die kinetische Stabilität dieser Proben zu untersuchen, werden die konzentrierten Emulsionen Stamm-Nanoemulsion DM, Verdünnung 1 DM (Kemira), Verdünnung 2 DM (Kemira) und Verdünnung 3 DM (Kemira) mit aufsteigendem Wassergehalt drei Monate nach ihrer Herstellung erneut vermessen.

Nach Ablauf der Zeit von drei Monaten kann makroskopisch kein Unterschied festgestellt werden. Auch bei der Betrachtung des Diffusionsverhaltens von Öl, Wasser und Surfactant können keine fundamentalen Abweichungen zu den Ergebnissen festgestellt werden, die direkt nach der Herstellung erhalten worden sind. Die Analyse belegt, dass das Öl unverändert dispergiert vorliegt, da die Echozerfallskurve die charakteristische Abhängigkeit von der Diffusionszeit für eine gehinderte Diffusion zeigt (s. Anhang, Abbildung 8-26). Mit der PFG-NMR kann in der konzentrierten Emulsion auch nach drei Monaten kein „freies“ Öl nachgewiesen werden.

Die Diffusion des Wassers ist nach wie vor unverändert und zeigt das Verhalten freier Beweglichkeit. Die Echointensität ist unabhängig von der Diffusionszeit. Die Moleküle können sich demnach frei in den Wasserkanälen bewegen.

Neben dem unveränderten Diffusionsverhalten von Öl und Wasser kann auch bei den oberflächenaktiven Substanzen mit der PFG-NMR kein Wandel beobachtet werden. Die Echozerfallskurven des Surfactants der einzelnen, konzentrierten Emulsionen zeigen, unabhängig von der Zeit, die zwischen der Herstellung und der Messung vergangen ist, zwei Komponenten, wobei die schnelle Fraktion, aufgrund der Größe des Diffusionskoeffizienten, den freien Surfactantmolekülen entspricht, und die langsamere Fraktion auf die Diffusion der Mizellen hinweist. Die Abbildung 8-27 und Abbildung 8-28 im Anhang illustrieren diesen Sachverhalt. Die Abweichungen in der Darstellung bezüglich der Mizellendiffusion können als Ausreißer betrachtet werden.

Die mit der PFG-NMR ermittelten Messwerte lassen den Schluss zu, dass die von Kemira

hergestellten konzentrierten Emulsionen, bestehend aus dem Öl Abil 1000, Wasser und den oberflächenaktiven Substanzen Ceralution F, Ceralution H und Brij 35 P, zumindest über den beobachteten Zeitraum kinetisch stabil zu sein scheinen. Für die Stabilität der Emulsion scheint weniger das Öl als vielmehr das Surfactant die entscheidende Rolle zu spielen. Sowohl die konzentrierten Emulsionen mit Miglyol (Nanoemulsion CCT), als auch mit einem Silikonöl (Nanoemulsion DM) als dispergierte Phase sind über einen Zeitraum von mindestens drei Monaten kinetisch stabil. In beiden Probengruppen sind die oberflächenaktiven Substanzen in Menge und Zusammensetzung identisch. Die hochkonzentrierte Emulsion SNM besitzt ebenfalls Miglyol als eingeschlossene Phase, beinhaltet jedoch ein anderes Surfactant, mit dem keine kinetische Stabilität beobachtet werden kann, so dass davon ausgegangen wird, dass die Surfactantmischung für die Langzeitstabilität verantwortlich ist.

5.1.3.5 Polarisationsmikroskopische Ergebnisse der Nanoemulsion DM

Wie in Kapitel 3.5.4.2 beschrieben wird die makroskopische Untersuchung der Verdünnung 1 DM (Kemira) (Wassergehalt: 7,88%) mittels gekreuzter Polarisatoren durchgeführt. Für die Probenvorbereitung wird die konzentrierte Emulsion auf einen Objektträger gebracht und mittels eines Deckglases glatt gestrichen. Dabei wird darauf geachtet, dass eine möglichst dünne Schicht der Emulsion zurückbleibt.

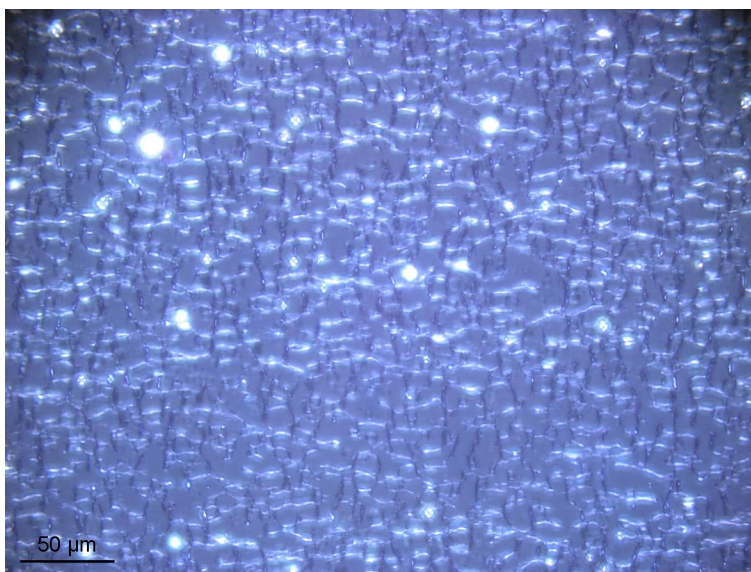


Abbildung 5-41: Lichtmikroskopische Aufnahme der Nanoemulsion Verdünnung 1 DM (Kemira) mit 7,88% Wasser.

Abbildung 5-41 zeigt das Ergebnis der makroskopischen Charakterisierung. Deutlich sichtbar sind die relativ großen Kompartimente. Aufgrund der PFG-NMR Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um die ölgefüllten Tröpfchen handelt. Letztlich entspricht die Größe nicht den ermittelten Daten. Mit den gepulsten Feldgradienten konnte ein Radius von 314 nm nachgewiesen werden, und bedingt durch den geringen Wassergehalt kann von einer polyedrischen Form der Kompartimente ausgegangen werden. Die lichtmikroskopische Aufnahme stellt jedoch abgeschlossene Bereiche mit einem Durchmesser von mindestens 6 µm dar. Der Grund hierfür könnte in der Vorbehandlung der Probe liegen. Durch das Glattstreichen der Probe mit Hilfe des Deckgläschens wird ein gewisser Druck auf die konzentrierte Emulsion ausgeübt, der zum Aufspreiten und zu einem Verschmelzen einzelner Öltröpfchen führt. Man erkennt jedoch deutlich, dass die Kompartimente, bedingt durch den sehr geringen Wassergehalt eine polyedrische Form besitzen, die durch den Einfluss des mechanischen Drucks nicht beeinträchtigt wird.

Der Unterschied zur konzentrierten Emulsion Verdünnung 1 CCT besteht sowohl in der Größe, als auch in der Form. Die mit Miglyol gefüllten Kompartimente sind viermal größer als die mit Dimeticon gefüllten Polyeder. Die Ursache könnte eine erhöhte mechanische Stabilität der Emulsion Verdünnung 1 DM (Kemira) sein, was nur an dem Silikonöl liegen kann, da sich die Proben lediglich im Öl unterscheiden.

5.1.4 Gegenüberstellung der verschiedenen Nanoemulsionen

Entgegen der anfänglichen Annahme, dass es sich bei den gelieferten Proben um bikontinuierliche Emulsionen handelt, lässt die Auswertung der PFG-NMR-Messungen auf die Struktur einer konzentrierten Öl-in-Wasser Emulsion schließen. Trotz der unterschiedlichen Zusammensetzungen, bezüglich des eingesetzten Öls bzw. des eingesetzten Surfactants, ist diese Klassifizierung auf alle Proben anzuwenden.

Gemäß der anfänglichen Hypothese sollten sowohl das Wasser, als auch das Öl die kontinuierliche Phase bilden, eine dispergierte Phase würde nicht existieren. Dies konnte jedoch mittels PFG-NMR nicht bestätigt werden. Die Diffusionsmessungen ergeben, dass die dispergierte Phase einen Anteil von mindestens 75% ausmacht. Das Öl, Miglyol bzw. Dimeticon, zeigt das Verhalten einer gehinderten Diffusion, woraus zu folgern ist, dass es in einzelnen Kompartimenten vorliegt, die durch Wasserkanäle und Surfactantmoleküle

separiert werden. Den Ergebnissen für die Wasserdiffusion ist zu entnehmen, dass das Wasser die kontinuierliche Phase bildet, wobei der Durchmesser der Wasserkanäle klein sein muss, da der Diffusionskoeffizient kleiner ist als der von reinem Wasser. Die Diffusion des Surfactants lässt sich durch drei Komponenten beschreiben. Die schnelle Fraktion setzt sich aus den im Wasser gelösten Molekülen zusammen, der Echozerfall ist von der Diffusionszeit unabhängig. Eine langsamere Komponente ist auf die Bildung von Mizellen im Wasser zurückzuführen. Die langsamste Fraktion kann den Molekülen auf der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser zugeordnet werden.

Es sind jedoch Unterschiede hinsichtlich der Stabilität der Nanoemulsionen in Abhängigkeit von den verwendeten Materialien festzustellen.

5.1.4.1 Einfluss des Surfactants (Vergleich zwischen SNM und CCT)

Makroskopisch ist nach einem Zeitraum von drei Monaten bei der Nanoemulsion SNM die Bildung von freiem Öl zu beobachten, die Probe CCT liegt nach dieser Zeit unverändert vor.

Die beiden Proben unterscheiden sich nur im Surfactant voneinander. Das Surfactant (STE 20) der Nanoemulsion SNM setzt sich aus zwei verschiedenen, amphiphilen Verbindungen zusammen, die bei der Synthese der Emulsion in der wässrigen Phase gelöst werden: einem Phosphorsäureester mit Isotridecylalkohol und Polyoxyethylenlaurylether mit 23 Ethoxygruppen. Das Surfactant der Nanoemulsion CCT besteht aus Polyoxyethylenlaurylether, Ceralution F (eine Mischung aus Natrium-2-(1-carboxylatoethoxy)-1-methyl-1-2-oxoethylaurate und C12/C14 Fettsäureethyldiamidethersulfat) und Ceralution H (eine Mischung aus Behenylalkohol und C12/C14 Fettsäureethyldiamidethersulfat). Letzteres ist in der organische Phase löslich. Somit ergeben sich Abweichungen bezüglich der Löslichkeit der oberflächenaktiven Substanzen, die zur Herstellung der beiden Nanoemulsionen eingesetzt werden. Nach N. S. Stamkulov et al. wird die Stabilität einer Öl-in-Wasser Emulsion durch Verwendung einer öllöslichen und einer wasserlöslichen oberflächenaktiven Substanz erhöht^[76]. Entsprechend eines niedrigen HLB-Werts (**h**ydrophilic-**l**ipophilic-**b**alance) löst sich Ceralution H in der Ölphase und sorgt für eine kinetische Stabilisierung der Probe CCT.

Der HLB-Wert ist dafür verantwortlich, ob eine O/W- oder eine W/O Emulsion gebildet wird; ist der HLB-Wert niedrig, löst sich das Surfactant bevorzugt in der Ölphase, und es entsteht eine W/O Emulsion. Bei einem hohen HLB-Wert verhält es sich umgekehrt. Es ist davon auszugehen, dass die Phase, in der sich das Surfactant bevorzugt löst, die kontinuierliche Phase darstellt.

Für die Stabilität einer Emulsion ist also die Wahl des Surfactants der entscheidende Faktor. Eine Emulsion aus zwei reinen Flüssigkeiten ist nicht lange stabil, da eine Tröpfchenvergrößerung thermodynamisch begünstigt ist. Surfactantmoleküle bilden einen Film auf der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten, wodurch eine Agglomeration durch z.B. Koaleszenz verhindert werden kann. Neben der sterischen Abstoßung spielt auch die Verringerung der Oberflächenspannung, also die Minimierung der freien Grenzflächenenergie eine wichtige Rolle. Je geringer die Oberflächenspannung der dispergierten Phase ist, desto stabiler ist die Emulsion. Die Stabilisierung kann auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen zwei gegensätzlich geladenen Surfactantmolekülen zurückgeführt werden. Eine entsprechende Wechselwirkung könnte im Fall der konzentrierten Emulsion CCT zwischen dem negativ 2-(1-carboxylatoethoxy)-1-methyl-1-2-oxoethylaurate und dem Ceralution H gegenüber der konzentrierten Emulsion SNM für die verbesserte Stabilität verantwortlich sein.

5.1.4.2 Einfluss des Öls (Vergleich zwischen CCT und DM)

Die Proben CCT und DM unterscheiden sich im verwendeten Öl voneinander. Die Nanoemulsion CCT enthält Miglyol, die Probe DM Polydimethylsiloxan mit der Summenformel $[-Si(CH_3)_2O-]_n$, einem Silikonöl. Beide Emulsionen sind über einen betrachteten Zeitraum von drei Monaten stabil und zeigen keine Veränderungen. Werden die Proben jedoch aufkonzentriert (Gefriertrocknung), sind Veränderungen zu beobachten. Die Emulsionströpfchen aus Miglyol werden durch das Vakuum der Gefriertrocknung irreversibel zerstört, und es entsteht „freies“ Öl. Bei der Probe DM ist diese Beobachtung hingegen nicht zu machen., was darauf zurückgeführt werden könnte, dass die eingesetzten oberflächenaktiven Substanzen mit dem Silikonöl besser oder leichter in Wechselwirkung treten können als mit Miglyol. In Übereinstimmung mit der in Kapitel 5.1.4.1 aufgestellten Hypothese könnte die bessere Löslichkeit des öllöslichen Surfactants im Silikonöl für eine höhere Stabilität der Emulsion DM als Begründung in

Betracht gezogen werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es sich bei den von der Firma Kemira gelieferten Proben um konzentrierte Emulsionen handelt, in denen das Öl in polyedrischen Kompartimenten eingeschlossen vorliegt, die wiederum von dünnen Wasserkanälen umgeben und durch Surfactantmoleküle gegen Koaleszenz und Agglomeration geschützt werden.

In Hinblick auf eine dreidimensionale Organisation der Nanopartikel kann jedoch keine übergeordnete Struktur der Emulsionen nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die polyedrischen, ölgefüllten Bereiche keiner besonderen Ordnung unterliegen und somit eher eine statistische Verteilung einnehmen.

5.2 Partikelbeladene Emulsionen

Für die Herstellung der dreidimensionalen Anordnung von Nanopartikeln in einer Emulsion wurde zunächst die Struktur untersucht. Dabei konnte die anfänglich postulierte Struktur der bikontinuierlichen Emulsion nicht bestätigt werden. Vielmehr konnte mit Hilfe der Feldgradienten-NMR der herkömmliche Aufbau einer konzentrierten Öl-in-Wasser Emulsion mit einer Tröpfchenstruktur nachgewiesen werden. Die Nanopartikel, die für die dreidimensionale Organisation in den Emulsionen eingesetzt werden sollen, werden nach der Methode von Y. S. Kang et al. aus FeCl_2 und FeCl_3 hergestellt^[47]. Abbildung 5-42 illustriert eine elektronenmikroskopische Aufnahme der resultierenden sphärischen, sehr kleinen Fe_3O_4 -Nanopartikel nach der Deposition auf einem unbeschichteten Silizium-Wafer. Die Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser von rund 9 nm (Literaturwert: 8,5 nm^[47]). Sie werden gemäß Kapitel 3.6.2 mit den Nanoemulsion versetzt und mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie, der Lichtmikroskopie und der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie untersucht.

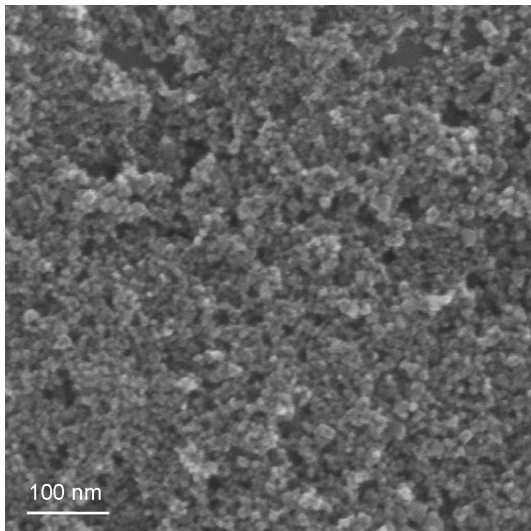


Abbildung 5-42: REM Aufnahme von Magnetit-Nanopartikeln nach Deposition auf einem Silizium-Wafer.

Über die eingesetzten Stoffmengen kann mit Hilfe des Partikeldurchmessers, der Dichte von Magnetit ($5,2 \text{ g mL}^{-1}$) und der molaren Masse ($M = 231,54 \text{ g mol}^{-1}$) die Partikelkonzentration berechnet werden. Sie beträgt bei einem Partikeldurchmesser von 9 nm $5,04 \cdot 10^{16} \text{ Partikel cm}^{-3}$.

5.2.1 Magnetit-Nanopartikel und Nanoemulsion CCT

REM

In Kapitel 3.6.2.1 ist die Umsetzung der Nanopartikel mit der Nanoemulsion CCT beschrieben. Für die Rasterelektronenmikroskopie werden sowohl konzentrierte Proben der Emulsion als auch verdünnte Emulsionen mit Nanopartikeln versetzt. Die REM-Aufnahmen der eingetrockneten, konzentrierten Heterodispersionen (= Emulsion mit Nanopartikeln) lassen, aufgrund des hohen Anteils an organischer Substanz, keine Organisation der Nanopartikel erkennen. Durch den Elektronenstrahl des Mikroskops verdampfen die organischen Bestandteile der Emulsion, wodurch die Messung unbrauchbar wird. Es resultiert eine vollkommen schwarze Aufnahme.

Die REM-Bilder der eingetrockneten, verdünnten Heterodispersionen zeigen sehr interessante Resultate. Abbildung 5-43 stellt eine solche REM-Aufnahme dar, worauf mehrere Informationen enthalten sind. Zum einen stimmt die hier ermittelte Größe von

rund 555 nm sehr gut mit dem durch die PFG-NMR ermittelten Durchmesser von 550 nm überein. Zum anderen kann erkannt werden, dass sich die Magnetit-Nanopartikel an der Außenseite der Emulsionströpfchen befinden.

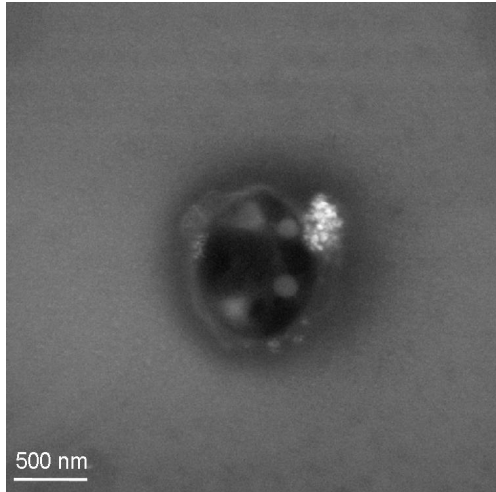


Abbildung 5-43: REM-Aufnahme eines Emulsionströpfchens der Nanoemulsion CCT mit Magnetit-Nanopartikeln.

Es kann nicht mit Sicherheit belegt werden, dass sich die Nanopartikel bereits in der Lösung außerhalb der ölgefüllten Tropfen befinden. Die hydrophile Natur der Magnetit-Nanopartikel lässt erwarten, dass sie sich bevorzugt in der wässrigen Phase aufhalten. Abbildung 5-44 zeigt eine REM-Aufnahme eines kugelförmigen Gebildes, das komplett mit Nanopartikeln bedeckt ist. Hierbei könnte es sich z.B. um ein ölgefülltes Emulsionströpfchen handeln, dessen Außenseite mit Nanopartikeln belegt ist, oder einfach um eine kugelförmige Anhäufung der Magnetit-Nanopartikel. Ein Indiz für ein komplett umhülltes Emulsionströpfchen ist die Tatsache, dass die Kugel einen Durchmesser von rund 600 nm aufweist. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Agglomeration von Magnetit-Nanopartikeln die Größe eines Emulsionströpfchen erreicht, ist gegeben, aber relativ klein. Es scheint sich somit um eine mit Nanopartikeln umhüllte, ölgefüllte Kugel zu handeln.

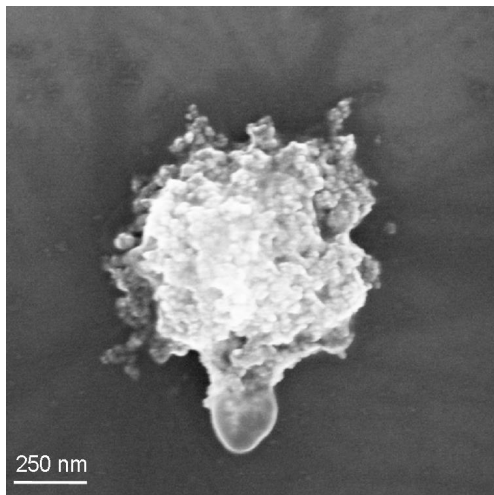


Abbildung 5-44: REM-Aufnahme eines Emulsionströpfchens der Nanoemulsion CCT mit Magnetit-Nanopartikeln.

NMR

Für die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie werden zwei verschieden konzentrierte Heterodispersionen hergestellt. Dabei wird die Verdünnung 1 CCT (Kemira) mit verschiedenen Mengen an Magnetit-Nanopartikeln versetzt und mit der NMR-Spektroskopie (^1H - und ^{13}C -Spektren) vermessen. Die Partikelkonzentration von Dispersion 1 beträgt $4,582 \cdot 10^{15} \text{ Partikel cm}^{-3}$ und von Dispersion 2 $2,52 \cdot 10^{16} \text{ Partikel cm}^{-3}$.

Wird ein Magnetofluid, also in einem Lösemittel dispergierte magnetische Nanopartikel, einem externen Magnetfeld ausgesetzt, bewirkt dies eine Magnetisierung der Partikel in der Flüssigkeit, was zu einer Überlagerung der erzeugten Felder der Nanopartikel und des externen Feldes führt. Bedingt durch diese Überlagerung, entstehen ortsabhängige Feldstärken, je nach räumlicher Verteilung der Streufelder. Als Konsequenz dieser inhomogenen Verteilung der Feldstärken resultieren in einem NMR-Experiment unterschiedliche, ortsabhängige Resonanzfrequenzen der beobachteten Kernspins. Der Einfluss eines Partikels liegt somit in der Erzeugung inhomogener, ortsabhängiger Magnetfelder, die wiederum für die NMR-Signalverbreiterung und somit für eine Verkürzung der Relaxationszeit T_2^* verantwortlich sind.

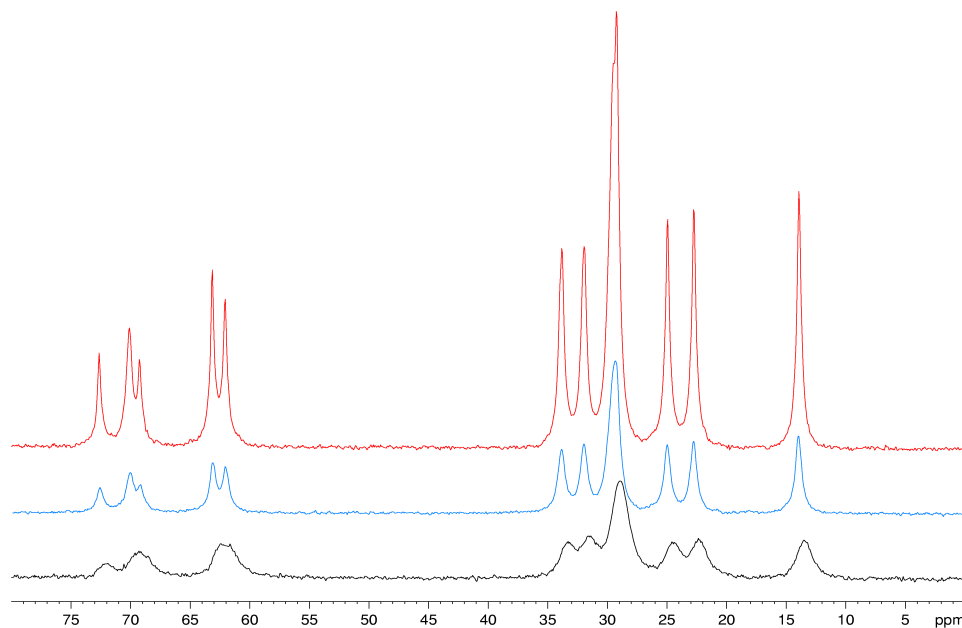


Abbildung 5-45: ^{13}C -Spektren von Nanoemulsionen CCT; schwarz: mit $2,52 \cdot 10^{16}$ Partikel cm^{-3} Magnetit-Nanopartikel, blau: mit $4,582 \cdot 10^{15}$ Partikel cm^{-3} Magnetit-Nanopartikel, rot: ohne Nanopartikel.

Abbildung 5-45 zeigt die ^{13}C -Spektren der beiden Heterodispersionen im Vergleich mit einer unbehandelten Nanoemulsion CCT, wobei der Anteil der Nanopartikel von unten nach oben abnimmt. Das rote Spektrum repräsentiert die Signale einer Verdünnung der Nanoemulsion CCT ohne Nanopartikel. Die Zugabe einer geringen Menge Nanopartikel führt zu einer leichten Verbreiterung aller Signale. Durch weitere zusätzliche Magnetit-Nanopartikel steigt die Relaxationszeit T_2^* und die Peaks werden breiter. Abbildung 8-29 Im Anhang stellt einen weiteren Nachweis für die Signalverbreiterung durch Zugabe von Magnetit-Nanopartikel dar, woraus zu schließen ist, dass sich die Nanopartikel gleichmäßig in der Emulsion CCT verteilen. Es ist jedoch zu bedenken, dass es sich dabei nicht um eine konzentrierte Emulsion handelt, sondern um eine verdünnte. Die Nanopartikel liegen in Wasser dispergiert vor. Durch Zugabe der Dispersion zur Stamm-Nanoemulsion CCT wird sie verdünnt. Aufgrund der hydrophilen Oberfläche der Nanopartikel kann davon ausgegangen werden, dass sich die Partikel bevorzugt in der wässrigen Phase aufhalten. Hierfür kann jedoch kein Beweis geliefert werden. Mit Hilfe der NMR-Messungen kann nachgewiesen werden, dass sich die Nanopartikel gleichmäßig in der Emulsion verteilen. Würden die Partikel in der Heterodispersion nach unten sinken, so wären sie nicht mehr im Beobachtungsbereich der Messung, und es könnte keine Signalverbreiterung beobachtet werden.

Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wird die Verdünnung 1 CCT (Kemira) mit einem Wassergehalt von 7,88% mit einer äquivalenten Menge der Magnetit-Suspension versetzt. Die entstehende Heterodispersion wird auf einen zuvor mit Ethanol gereinigten Objektträger gegeben und mit Hilfe eines Deckglases möglichst dünn auf dem Objektträger verteilt. Durch das Zusammengeben beider Suspensionen ergibt sich eine Dispersion mit einem Wassergehalt von 54%. Um diese Heterodispersion mit einer unbeladenen Emulsion vergleichen zu können, wird eine Verdünnung der konzentrierten Emulsion mit einem Wasseranteil von 57% hergestellt. Abbildung 5-46 stellt die makroskopischen Aufnahmen der Emulsionen dar (a) ohne Nanopartikel, (b) mit Nanopartikeln.

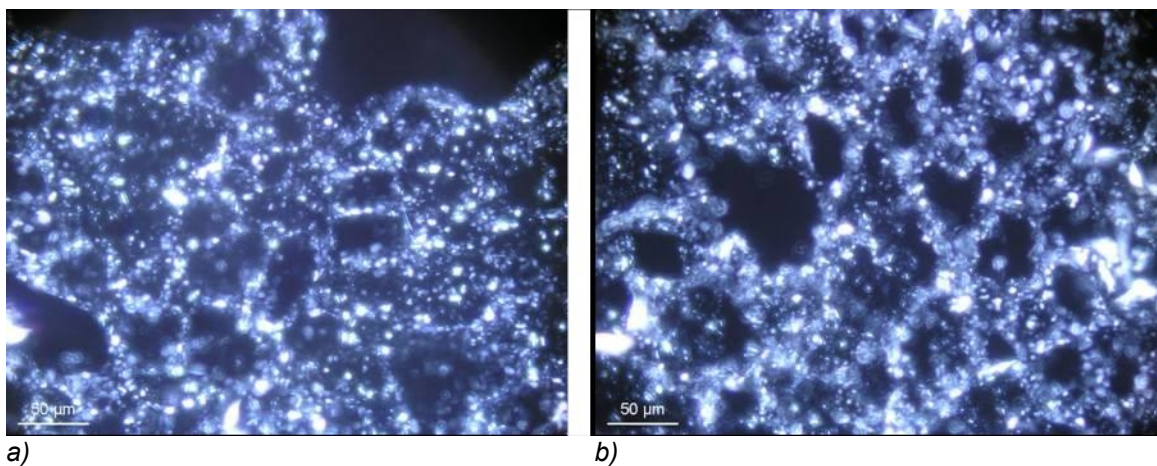


Abbildung 5-46: Lichtmikroskopische Aufnahme der Emulsion CCT (a) mit 57% Wasser ohne Magnetit-Nanopartikel, (b) mit 54% Wasser und mit Magnetit-Nanopartikel.

Zunächst einmal fällt auf, dass es keinen besonderen Unterschied zwischen der Heterodispersion und der verdünnten Emulsion gibt. In beiden Fällen sind relativ große Bereiche zu erkennen, die von einer dünnen Schicht umgeben sind. Dabei handelt es sich vermutlich um die ölgefüllten Kompartimente, die durch eine dünne Wasserschicht voneinander getrennt sind. Betrachtet man beide Bilder jedoch genau, kann ein Unterschied in der Größe dieser Schicht festgestellt werden. Während bei der verdünnten Probe nur eine sehr dünne Haut zu beobachten ist, kann bei der Heterodispersion eine mehrere Mikrometer dicke Schicht erkannt werden, wobei kein Unterschied in der Größe der Tröpfchen festzustellen ist. Der Grund für diese Vergrößerung der Bereiche zwischen den Tröpfchen könnten die Nanopartikel sein. Die Agglomeration der Nanopartikel, und der bevorzugte Aufenthalt der Nanopartikel in der wässrigen Phase führen zu einem

deutlich sichtbaren Anschwellen der Wasserkanäle. Andererseits könnte die Vergrößerung der Wasserkanäle einfach auf den Wasseranteil zurückzuführen sein. Möglicherweise verteilt sich das Wasser während der Verdünnung nicht gleichmäßig in der Probe, sondern es entstehen Bereiche, in denen die Wasserkanäle eine stärkere Vergrößerung erfahren als in anderen Bereichen. Da die Suspensionen jedoch einen Tag vor der Charakterisierung hergestellt wurden, ist davon auszugehen, dass das System ausreichend Zeit hatte, um ein Gleichgewicht einzustellen.

Es ist also anzunehmen, dass sich die Nanopartikel aufgrund ihres hydrophilen Charakters in der Wasserhaut zwischen den miglyolgefüllten Tröpfchen aufhalten.

5.2.2 Magnetit-Nanopartikel und Nanoemulsion DM

Die Heterodispersionen, bestehend aus Nanopartikeln und der Nanoemulsion DM, werden durch Zugabe der Nanopartikeldispersion zur konzentrierten oder verdünnten Emulsion DM, gemäß Kapitel 3.6.2.2, hergestellt. Wie bereits im Fall der Nanoemulsion mit Miglyol als dispergierter Phase, können die Proben aus den konzentrierten Emulsionen und den Nanopartikeln nicht mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden, da der Anteil des leicht verdampfenden Materials zu hoch ist, so dass man lediglich schwarze Bilder erhält. Mit den verdünnten Proben sind allerdings sehr interessante Ergebnisse zu erzielen. Abbildung 5-47 stellt die REM-Aufnahme einer verdünnten Heterodispersion dar. Zu erkennen ist ein ovales Objekt, das von Nanopartikeln umgeben ist. Dabei hat es den Anschein, dass sich die Nanopartikel sowohl neben als auch unterhalb des ovalen Tropfens befinden. Somit liegt der Emulsionstropfen auf den Nanopartikeln und wird von ihnen umgeben.

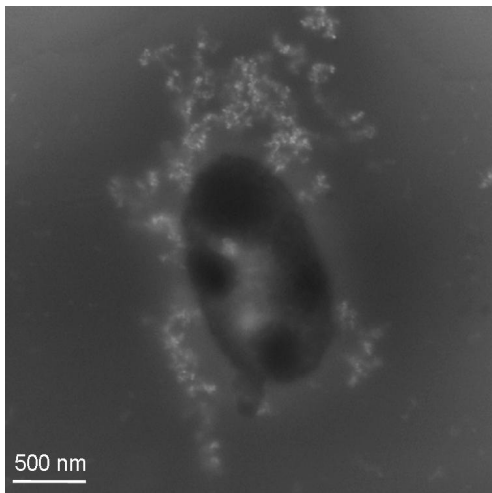


Abbildung 5-47: REM-Aufnahme von Emulsionströpfchen der Nanoemulsion DM mit Magnetit-Nanopartikeln.

Hierbei ist jedoch nicht eindeutig zu belegen, ob die Nanopartikel tatsächlich um die Emulsionströpfchen angeordnet sind, oder ob diese Struktur durch das Eintrocknen der Probe auf dem Silizium-Wafer entsteht. Abbildung 5-48 zeigt zwei Emulsionströpfchen, die von Magnetit-Nanopartikeln umgeben sind. Dabei ist eindeutig zu erkennen, dass zwischen zwei benachbarten Tröpfchen, Nanopartikel angeordnet sind. Diese Tatsache lässt die Vermutung zu, dass die Emulsionströpfchen auch in Lösung von den Nanopartikeln eingehüllt werden. Aufgrund ihrer Polarität, kann davon ausgegangen werden, dass die Magnetit-Nanopartikel bevorzugt in der wässrigen Phase vorliegen, und somit, bedingt durch den geringen Durchmesser der Wasserkanäle in den konzentrierten Emulsionen, direkt auf der Oberfläche der Emulsionströpfchen adsorbiert sind.

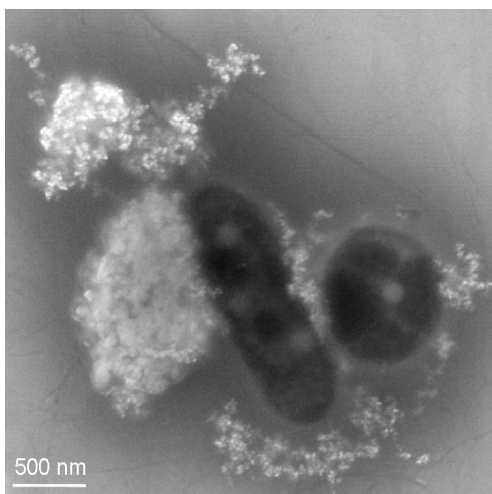


Abbildung 5-48: REM-Aufnahme von Emulsionströpfchen der Nanoemulsion DM mit Magnetit-Nanopartikeln.

Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wird die Verdünnung 1 DM (Kemira) mit einem Wassergehalt von 7,88% mit einer äquivalenten Menge der Magnetit-Suspension versetzt. Die entstehende Heterodispersion wird auf einen zuvor mit Ethanol gereinigten Objektträger gegeben und mit Hilfe eines Deckglases möglichst dünn auf dem Objektträger verteilt. Durch das Zusammengeben beider Suspensionen ergibt sich eine Dispersion mit einem Wassergehalt von 55%. Um diese Heterodispersion mit einer unbeladenen Emulsion vergleichen zu können, wird eine Verdünnung der konzentrierten Emulsion mit einem Wasseranteil von 57% hergestellt. Abbildung 5-49 zeigt eine Gegenüberstellung der verdünnten Emulsion und der Heterodispersion mit Nanopartikeln. Während die Emulsionströpfchen in der Verdünnung einen Radius von rund 10 μm aufweisen, scheinen die Kompartimente in der Heterodispersion einen Radius von 3 μm zu besitzen. Im Gegensatz zur Emulsion mit Miglyol kann kein weiterer, entscheidender Unterschied zwischen der Verdünnung und der Heterodispersion beobachtet werden. Die unterschiedlichen Tröpfchengrößen könnten auf eine erhöhte mechanische Stabilität der Heterodispersion zurückzuführen sein. Durch den Gebrauch eines Deckglases, um eine gleichmäßige Verteilung der Dispersion und eine Glättung der Probe zu gewährleisten, wirkt ein gewisser Druck auf die Emulsion. Dadurch werden die Kompartimente irreversibel zerstört, was zu einer Vergrößerung der Tröpfchenradien führt. Möglicherweise haben die Nanopartikel einen schützenden Effekt auf die Tröpfchen, so dass sie durch die mechanische Belastung des Deckglases nicht im gleichen Maße beansprucht werden, wie die Tröpfchen, die lediglich vom Surfactant umgeben sind.

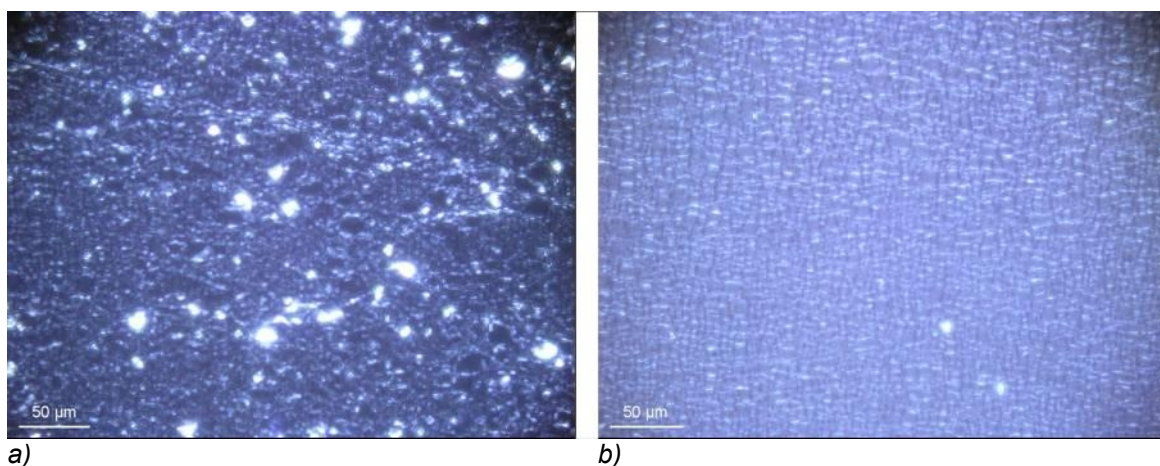


Abbildung 5-49: Lichtmikroskopische Aufnahme der Emulsion DM (a) mit 57% Wasser ohne Magnetit Nanopartikel, (b) mit 55% Wasser und mit Magnetit Nanopartikel.

6 Zusammenfassung

Im Vordergrund dieser Arbeit steht die zwei- und dreidimensionale Ordnung von magnetischen Nanopartikeln. Zweidimensional organisierte, ferromagnetische Nanopartikel könnten eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung von hochdichten magnetischen Speichermedien spielen. Hierbei soll die Magnetisierungsrichtung der individuellen Partikel als zu speichernde Information Einsatz finden.

Vor diesem Hintergrund wird untersucht, inwieweit die von A. Terheiden beobachtete 2D-Anordnung organisch umhüllter FePt-Nanopartikel auf die in dieser Arbeit verwendeten FeCu- und FeCr-Nanopartikel aus der Gasphase überführt werden kann^[70]. Als Hüllsubstanzen werden hierbei drei verschiedene Phospholipide eingesetzt, die sich hinsichtlich der hydrophilen Kopfgruppen unterscheiden. Durch Verwendung geeigneter Depositions- und Nachbehandlungsbedingungen können für die FeCr-Nanopartikel mit allen eingesetzten Phospholipiden sowohl eine Umhüllung, als auch eine zweidimensionale Selbstorganisation realisiert werden, während dies auf die FeCu-Nanopartikel nur mit den Phospholipiden DOPC und DOPA zutrifft. Für die Herstellung der Lipidschichten wird das Spin-Coating-Verfahren nach Mennicke und Salditt verwendet, mit dem in wenigen Arbeitsschritten mehrere Quadratmikrometer große und geschlossene Schichten präpariert werden können^[71]. Um die Nanopartikelstruktur zu fixieren wird im ersten Teil dieser Arbeit die Alterung der Phospholipid-Multischichten bezüglich Topographie und mechanischen Stabilität untersucht. Die Oberflächen der Multischichten von DOPE und DOPC zeigen, unabhängig von den Herstellungsbedingungen, keine zeitabhängige Veränderungen. Sowohl direkt nach der Präparation, als auch nach 13 Tagen lassen sich mit dem Rasterkraftmikroskop nur vereinzelte Stufen auf den Phospholipidschichten erkennen, wobei diese Stufen eine Höhe von 4 nm aufweisen. Die Topographie der Multischichten des Phospholipids DOPA zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Alter auf. Während direkt nach der Herstellung glatte, defektfreie Oberflächen entstehen, haben sich nach über zehn Tagen viele Stufen und eine relativ defektreiche Strukturierung gebildet.

In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften der Phospholipid-Multischichten, kann eine zeitabhängige Veränderung beobachtet werden. Zur Messung der Stabilität einer Multischicht wird die Messspitze des Rasterkraftmikroskops herunter- und wieder heraufgefahren und die dadurch resultierenden Kräfte ermittelt. Auf diese Weise können Kraft-Weg-Verläufe aufgenommen werden, die Rückschlüsse darüber geben, wie groß

die Kraft ist, die aufgebracht werden muss, um eine Multischicht zu durchdringen. Mit Hilfe dieser Kraft-Weg-Diagramme kann die Anzahl der Doppelschichten sowie die Gesamtschichtdicke einer Multischicht ermittelt werden. Damit kann nachgewiesen werden, dass die Schichtdicke einer Multischicht, die bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 8000 *rpm* hergestellt wurde, deutlich geringer ist als die Schichtdicke einer Multischicht mit einer Herstellungsgeschwindigkeit von 3000 *rpm*. Es kann jedoch keine zeitliche Abhängigkeit der Durchdringungskraft ermittelt werden. Bedingt durch die Bewegung der Messspitze und den Wechselwirkungen zwischen der Spitze und den Phospholipidmolekülen entsteht eine Art Lipidanhäufung auf den Multischichten. Die Größe der Anhäufungen zeigen eine Abhängigkeit vom Alter der Multischichten. Je älter die Phospholipid-Schichten sind, desto geringer ist die Höhe der Lipidanhäufung, die beim Herauffahren der Messspitze entsteht. Während der Alterung verlieren die Schichten Wasser und härten aus. Nach zehn Tagen kann eine maximale Reduzierung der Lipidanhäufungen bei den Phospholipiden DOPA und DOPC beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Multischichten nach dieser Zeit optimal ausgehärtet sind. Das Phospholipid DOPE weist keine zeitliche Veränderung in den mechanischen Eigenschaften auf. Die Multischichten dieses Lipids sind bereits nach wenigen Tagen optimal ausgehärtet.

Die Selbstorganisation und Umhüllung von FeCu- und FeCr-Nanopartikeln sind weitere Aspekte dieser Arbeit. Dabei können für FeCr-Nanopartikel, unabhängig vom verwendeten Phospholipid, zweidimensional organisierte Strukturen nachgewiesen werden. Durch Verwendung eines senkrecht zur Schichtoberfläche orientierten Magnetfeldes kann eine hochsymmetrische, hexagonale Anordnung der Nanopartikel realisiert werden.

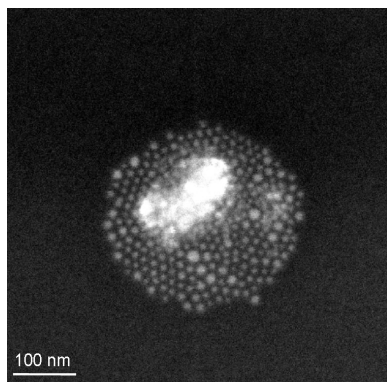


Abbildung 6-1: REM-Aufnahme von Heteroschichten aus FeCr-Nanopartikeln und DOPC nach einer Nachbehandlung im Magnetfeld: 1. Tag bei 35°C, anschließend 24 Tage bei Raumtemperatur.

Im Fall von FeCu-Nanopartikeln lassen sich nur auf den Multischichten des Phospholipids DOPC große, zweidimensional angeordnete Bereiche nachweisen. Auf den DOPA- und DOPE-Schichten zeigen sich nur eindimensional angeordnete, kettenähnliche Strukturen. was auf die Größe der Nanopartikel und die damit verbundene eingeschränkte laterale Beweglichkeit auf den Multischichten zurückzuführen ist. Somit ist auch die Selbstorganisation der Partikel erschwert. Aufgrund der größeren Fluidität des Phospholipids DOPC können sich hier große, zweidimensionale Bereiche ausbilden, während das bei DOPA und DOPE, aufgrund der geringeren Flexibilität, nicht zu beobachten ist.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Strukturen verschiedener Emulsionen spezifiziert und ihre Eignung, als Substrat für eine dreidimensionale Organisation von metallischen Nanopartikeln zu fungieren, getestet. Die von Kemira hergestellten Emulsionen bestehen zu 75% aus Öl, zu 6% aus Wasser und zu 10% aus Surfactant. Mit Hilfe der PFG-NMR kann nachgewiesen werden, dass die Emulsionen, unabhängig vom verwendeten Öl und der oberflächenaktiven Substanz, die Struktur einer konzentrierten Emulsion aufweisen, wobei das Öl die dispergierte Phase darstellt. Es ist in polyedrischen Kompartimenten konzentriert, die durch sehr kleine Wasserkanäle voneinander getrennt werden. Die ölgefüllten Polyeder werden durch eine oberflächliche Surfactantschicht stabilisiert. Die Verdünnung der konzentrierten Emulsionen führt zu einer Vergrößerung der Wasserkanäle und dem Übergang vom Polyeder in eine sphärische Gestalt; es entsteht eine gewöhnliche Emulsion. Um die Reversibilität der Verdünnung zu untersuchen, wird den verdünnten Emulsionen, zum einen durch Gefriertrocknung und zum anderen durch Zentrifugation, ein Großteil des Wassers entfernt. Durch die Gefriertrocknung wird die Tröpfchenstruktur der Emulsion zerstört. Durch Zentrifugation lässt sich der Verdünnungsvorgang umkehren, so dass wieder konzentrierte Emulsionen entstehen. Somit können die von Kemira hergestellten konzentrierten Emulsionen reversibel verdünnt werden, ohne dass sich die Struktur dabei verändert. Zusätzlich werden auch der Einfluss des Öls und des Surfactants auf die Struktur der Emulsionen untersucht, wobei mit Hilfe der PFG-NMR festgestellt werden kann, dass die Wahl des Surfactants Auswirkungen auf die Stabilität der Emulsionen hat.

Durch Verwendung einer oberflächenaktiven Substanz mit einem hohen HLB-Wert (STE 20) wird die Emulsion nur über einen kurzen Zeitraum stabilisiert. Bereits nach drei Monaten ist die Struktur der konzentrierten Emulsion zerstört. Der Gebrauch von verschiedenen Surfactants mit hohem (Ceralution F) und niedrigem (Ceralution H)

HLB-Wert führt zu einer Erhöhung der Stabilität. Diese Emulsionen sind mindestens über einen Zeitraum von drei Monaten stabil und zeigen keine Bildung von freiem Öl. Außerdem kann eine Reduzierung des Tröpfchendurchmessers von 490 nm auf 275 nm beobachtet werden.

In Hinblick auf eine dreidimensionale Organisation von metallischen Nanopartikeln werden Magnetit-Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 9 nm nach der Methode von Y. S. Kang et al. aus FeCl_2 und FeCl_3 hergestellt^[47]. Diese Nanopartikel werden mit verschiedenen konzentrierten Emulsionen versetzt und mittels Rasterelektronenmikroskopie, Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie und Durchlichtmikroskopie mit gekreuzten Polarisatoren analysiert. Es zeigt sich, dass sich die Nanopartikel, bedingt durch die polare Oberfläche, bevorzugt im wässrigen Medium aufhalten. Somit kann postuliert werden, dass die dreidimensionale Struktur der Partikelanordnung durch die Struktur der konzentrierten Emulsion geprägt wird. Eine genaue Untersuchung dieser Struktur ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

7 Literaturverzeichnis

- [1] British Standards Institut PAS 71, 2005.
- [2] R. P. Feynman, *Engineering and Science*, 1960, S. 20 ff.
- [3] R. Binning, H. Rohrer, *Physical Review Letters*, **49**, 57 (1982).
- [4] D. R. Rolinson, in „Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications“, ed. by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, (Institute of Physics Publishing, London, UK), 305 (1996).
- [5] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, A. Kaldor, *Surf. Sci.*, **156**, 8 (1985).
- [6] H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa, S. Hayakawa, *J. Elektrochem. Soc.*, **128**, 685 (1981).
- [7] H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa, S. Hayakawa, *J. Elektrochem. Soc.*, **128**, 2020 (1981).
- [8] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **3**, 147 (1991).
- [9] M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, B. R. Mehta, S. Stappert, G. Dumpich, *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 1, 551-560 (2003).
- [10] P. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**, 2287 (1976).
- [11] Y. Xing, D. E. Rosner, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **457**, 167 (1997).
- [12] B. D. Cullity, in „Introduction of Magnetic Materials“, Addison-Wesley Publishing Company, S. 386-414(1972).
- [13] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D. D. Awschalom, *Science*, **271**, 937 (1996).
- [14] A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
- [15] A. P. Alivisatos, *Endeavour*, **21**, No. 2, 56 (1997).
- [16] T. Junno, M. H. Magnusson, S. B. Carlsson, K. Deppert, J. O. Malm, L. Montelius, L. Samuelson, *Microelectronic Engineering*, **47**, 179 (1999).
- [17] L. Theodore, R. G. Kunz, in „Nanotechnology: Environmental Implications and Solutions“ John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005).
- [18] G. Schmid, in „Nanoparticles, From Theory to Application“ Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004)

- [19] T. B. Masalski (Ed.), „Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1“, American Society of Metals, Metals Park, H, 1990.
- [20] S. K. Burke, R. Cywinski, J. R. Davis, B. D. Rainford, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**, 451 (1983).
- [21] B. F. O. Costa, G. L. Caer, M. M. Amado, J. B. Sousa, N. A. de Campos, *J. Alloy. Compd.*, **308**, 49 (2000).
- [22] M. Gich, E. A. Shafranovsky, A. Roig, A. Slawska-Waniewska, K. Racka, L. Casas, Y. I. Petrov, E. Molins, M. F. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **98**, 24303 (2005).
- [23] Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky, Y. F. Krupyanskii, S. V. Essine, *J. Appl. Phys.*, **91**, 352 (2002).
- [24] M. Murugesan, H. Kuwano, *Transactions on Magnetism*, **35**, 3499 (1999).
- [25] K. Racka, A. Slawska-Waniewska, A. Krzyzewski, M. Gich, A. Roig, E. A. Shafranovsky, Y. I. Petrov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, e683 (2008).
- [26] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E. F. Wassermann, *J. Cryst. Growth*, **252**, 440 (2003).
- [27] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E. F. Wassermann, *Eur. Phys. J.*, **D24**, 351 (2003).
- [28] B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **266**, 142 (2003).
- [29] A. R. Miedema, *Z. Metallkd.*, **70**, 345 (1979).
- [30] J. Eckert, J. C. Holzer, W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **73**, 131, (1993).
- [31] A. R. Yavari, P. J. Desre, T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2235 (1992).
- [32] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill III, W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **73**, 2794, (1993).
- [33] U. Herr, J. Jing, U. Gonser, H. Gleiter, *Solid State Commun.*, **76**, 197 (1990).
- [34] J. Tanori, N. Duxin C. Petit, I. Lisiecki, P. Veillet, M. P. Pileni, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 886 (1995).
- [35] C. Petit, P. Lixon, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1598 (1990).
- [36] P. Crespo, A. Hernando, R. Yavari, O. Drbohlav, A. Garcia Escorial, J. M. Barandiaran, I. Orue, *Phys. Rev. B*, **48**, 7134 (1993).

- [37] P. Gorria, D. Martinez-Blanco, J. A. Blanco, A. Hernando, J. S. Garitaonandia, L. F. Barquin, J. Campo, R. I. Smith, *Phys. Rev. B*, **69**, 214421 (2004).
- [38] M. E. Fleet, *J. Solid State Chem.*, **62**, 75 (1986).
- [39] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8204 (2002).
- [40] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 273 (2004).
- [41] H. S. Lee, W. C. Lee, T. Furubayashi, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5231 (1999).
- [42] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, W. Tan, *Langmuir*, **17**, 2900 (2001).
- [43] Z. H. Zhou, J. Wang, X. Liu, H. S. O. Chan, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1704 (2001).
- [44] H. W. Wang, H. C. Lin, Y. C. Yeh, C. H. Kuo, *J. Magn. Mag. Mater.*, **310**, 2425 (2007).
- [45] D. S. Bae, K. S. Han, S. B. Cho, S. H. Choi, *Mat. Lett.*, **37**, 255 (1998).
- [46] W. C. Elmore, *Phys Rev.*, **54**, 309 (1938).
- [47] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.*, **8**, 2209 (1996).
- [48] I. Nedkov, S. Kolev, K. Zadro, K. Krezhov, T. Merodiiska, *J. Magn. Mag. Mater.*, **272-276**, e1175 (2004).
- [49] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3520 (2003).
- [50] Z. L. Lui, Y. J. Liu, K. L. Yao, Z. H. Ding, J. Tao, X. Wang, *J. Mater. Syn. Proc.*, **10**, 83 (2002).
- [51] A. Tardieu, V. Luzzati, *Journal of Molecular Biology*, **75**, 711-733 (1973).
- [52] J. L. Rigaud, C. M. Gary-Bobo, A. Sanson, M. Ptak, *Chem. Phys. Lipids*, **18**, 23 (1977).
- [53] J. Bibette, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, P. Poulin, in „Emulsion Science”, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (2002).
- [54] L. E. Scriven, *Nature*, **263**, 123 (1976).
- [55] K. J. Lissant, *J. Coll. Interf. Sci.*, **22**, 462 (1966).
- [56] K. J. Lissant, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **21**, 141 (1970).

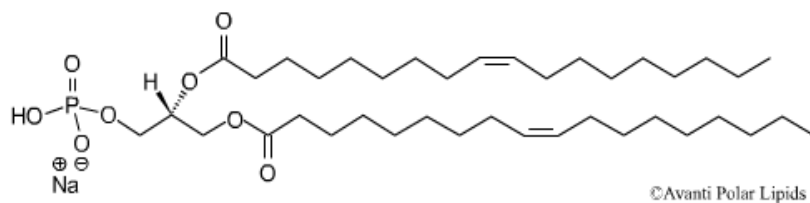
- [57] K. J. Lissant, K. G. Mayhan, *J. Coll. Interf. Sci.*, **42**, 201 (1973).
- [58] H. M. Princen, *Coll Surf.*, **9**, 47 (1984).
- [59] S. Ross, *Amer. J. Phys.*, **46**, 513 (1978).
- [60] S. Ross, H. F. Prest, *Coll. Surf.*, **21**, 179 (1986).
- [61] H. M. Princen, A. D. Kiss, *Langmuir*, **3**, 36 (1987).
- [62] M. Clausse, J. Peyrelasse, J. Heil, C. Boned, B. Lagourette, *Nature*, **293**, 636 (1981).
- [63] S. J. Chen, D. F. Evans, B. W. Ninham, D. J. Mitchell, F. D. Blum, S. Pickup, *J. Phys. Chem.*, **90** (5), 842 (1986).
- [64] P. Barois, S. Hyde, B. Ninham, T. Dowling, *Langmuir*, **6**, 1136 (1990).
- [65] P. G. De Gennes, P. A. Pincus, *Phys. Kondens. Mater.*, **11**, 189 (1970).
- [66] K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, A. P. Philipse, *Nature Mater.*, **2**, 8891 (2003).
- [67] M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.*, **7**, 795 (1995).
- [68] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11480 (2002).
- [69] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.*, **8**, 337 (1996).
- [70] A. Terheiden, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2005).
- [71] U. Mennicke, T. Salditt, *Langmuir*, **18**, 8172 (2002).
- [72] G. Cevc, in „Phospholipids Handbook“, (Technical University of Munich) Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong (**1993**).
- [73] I. Pera, R. Stark, M. Kappl, H.-J. Butt, F. Benfenati, *Biophys. J.*, **87**, 2446 (2004).
- [74] M. Wohlgemuth, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (2002).
- [75] K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968).
- [76] N. S. Stamkulov, K. B. Mussabekov, S. B. Aidarova, P. F. Luckham, *Colloids and Surface A*, **335**, 103 (2009).

8 Anhang

8.1 Struktur der verwendeten Phospholipide

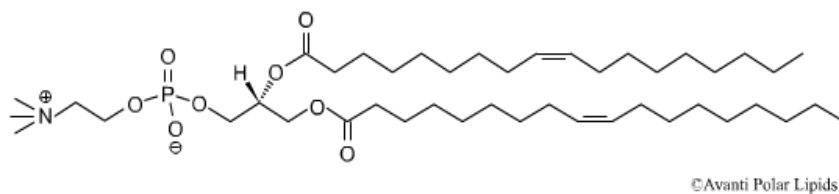
DOPA (1,2-Dioleoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphat (Natriumsalz))

18:1 PA



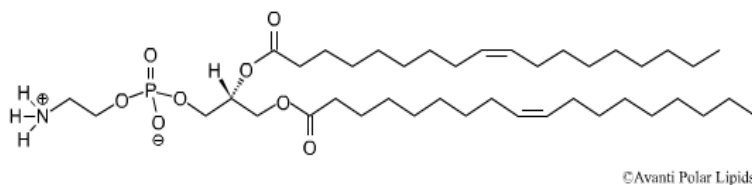
DOPC (1,2-Dioleoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphocholin)

18:1 PC (cis)



DOPE (1,2-Dioleoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphoethanolamin)

18:1 PE (18:1(delta 9-cis) Dioleoyl)



8.2 Ergebnisse der Nanoemulsion SNM

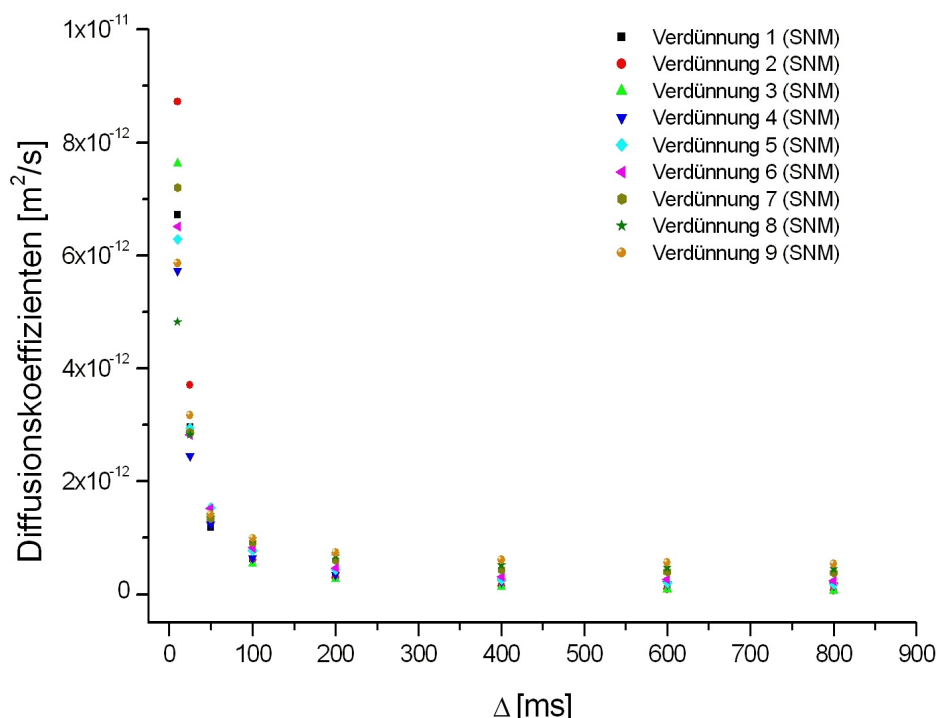


Abbildung 8-1: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponte der Nanoemulsion SNM für verschiedene Verdünnungen.

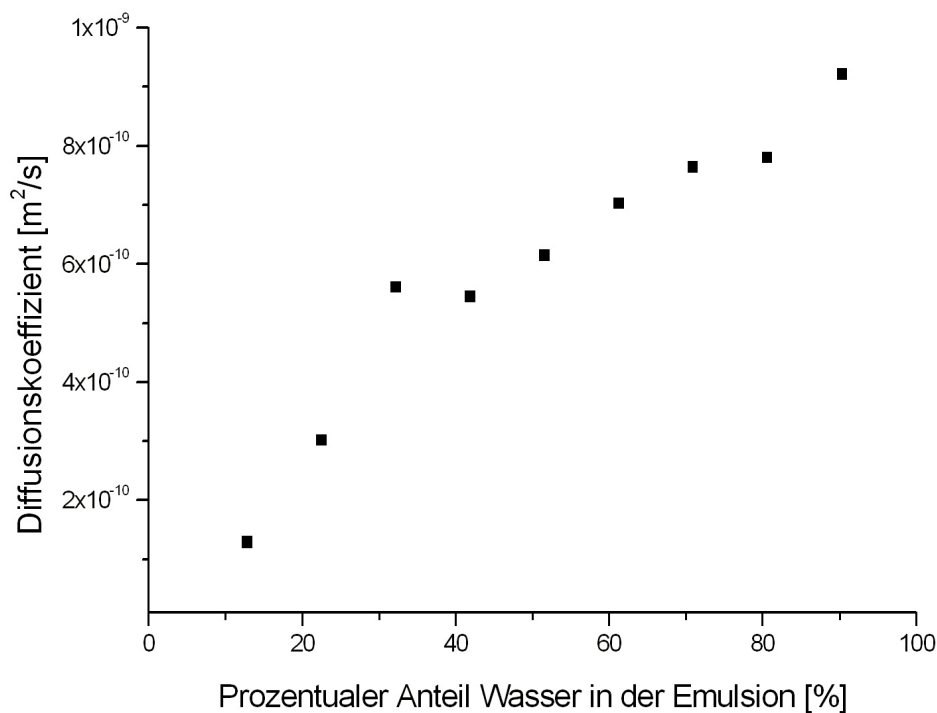


Abbildung 8-2: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des freien Surfactants gegen den prozentualen Anteil des Wassers der verdünnten Nanoemulsion SNM.

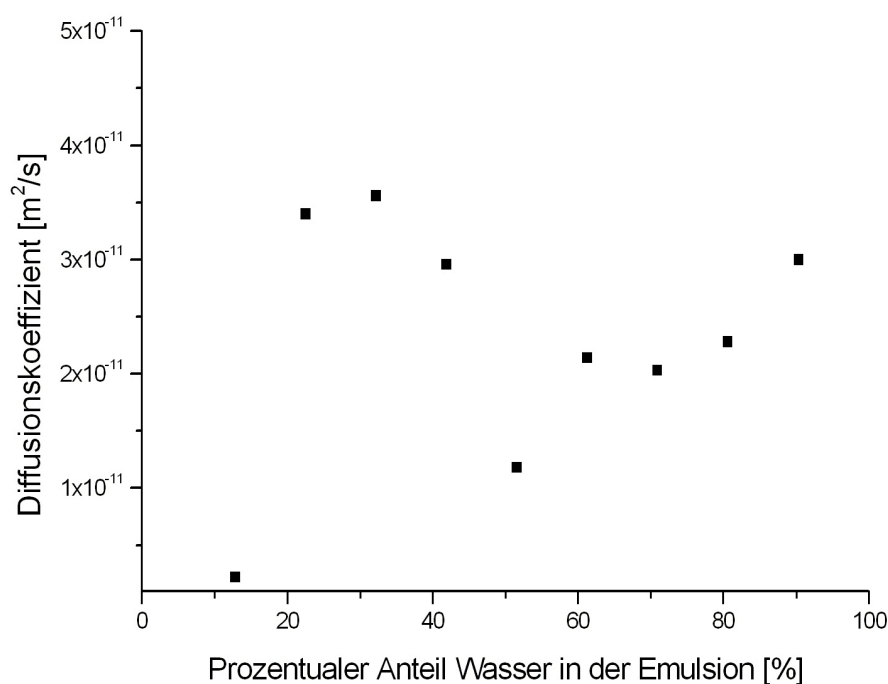


Abbildung 8-3: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der langsamen Surfactantkomponente gegen den prozentualen Anteil des Wasser der verdünnten Nanoemulsion SNM.

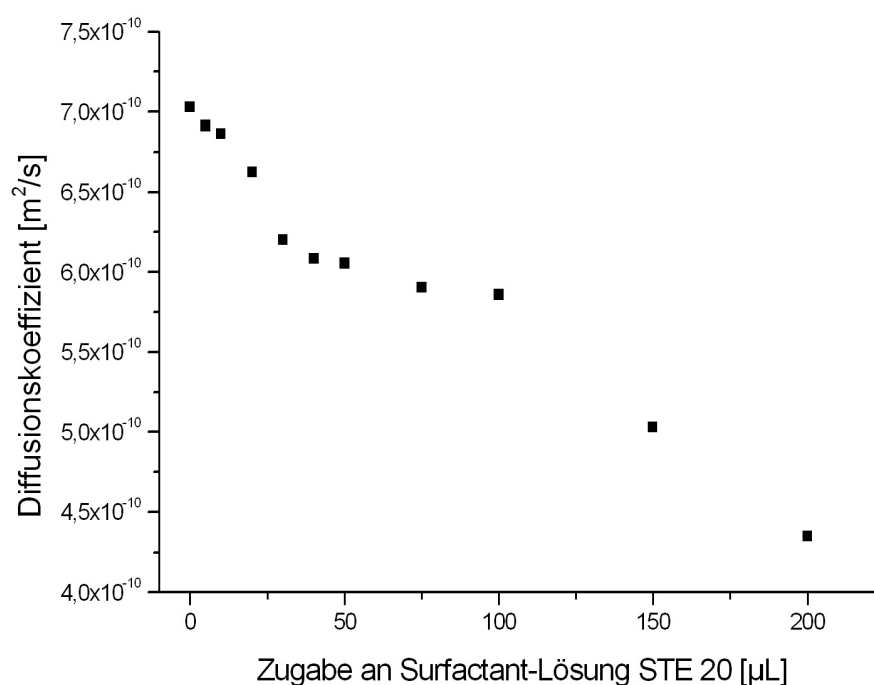


Abbildung 8-4: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der Surfactantkomponente der freien Moleküle der Nanoemulsion SNM gegen die Zugabe der STE 20 Surfactant-Lösung.

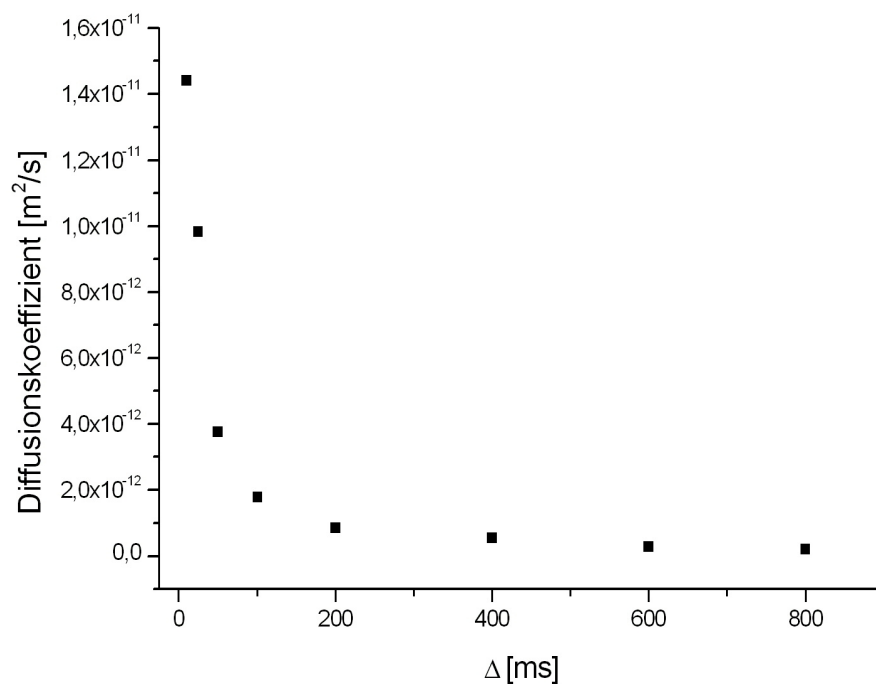


Abbildung 8-5: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der langsamsten Surfactantkomponente (auf der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser) einer Verdünnung der Nanoemulsion SNM mit 61,26 % Wasser und zusätzlich 200 μL Surfactant.

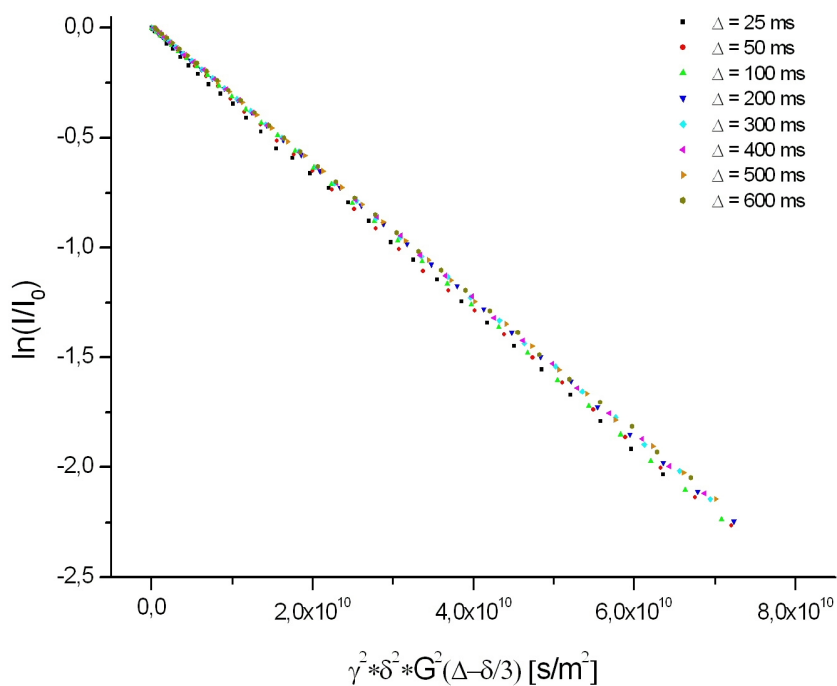


Abbildung 8-6: Echozerfallskurven des Öls der entstandenen Flüssigkeit nach 3 Monaten der Nanoemulsion SNM bei verschiedenen Diffusionszeiten.

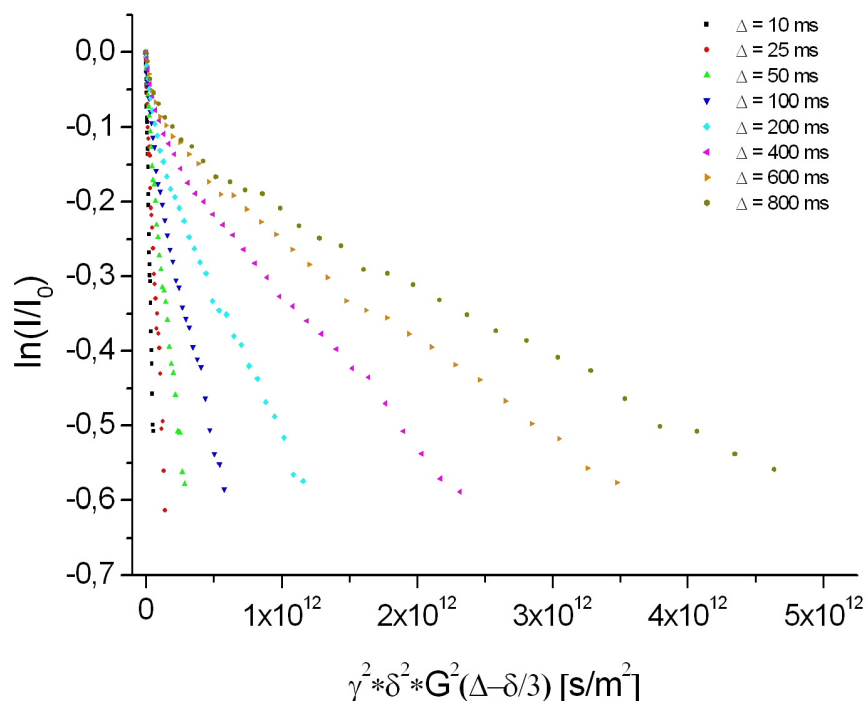


Abbildung 8-7: Echozerfallskurven des Öls des übrigen Nanogels der Nanoemulsion SNM nach 3 Monaten bei verschiedenen Diffusionszeiten.

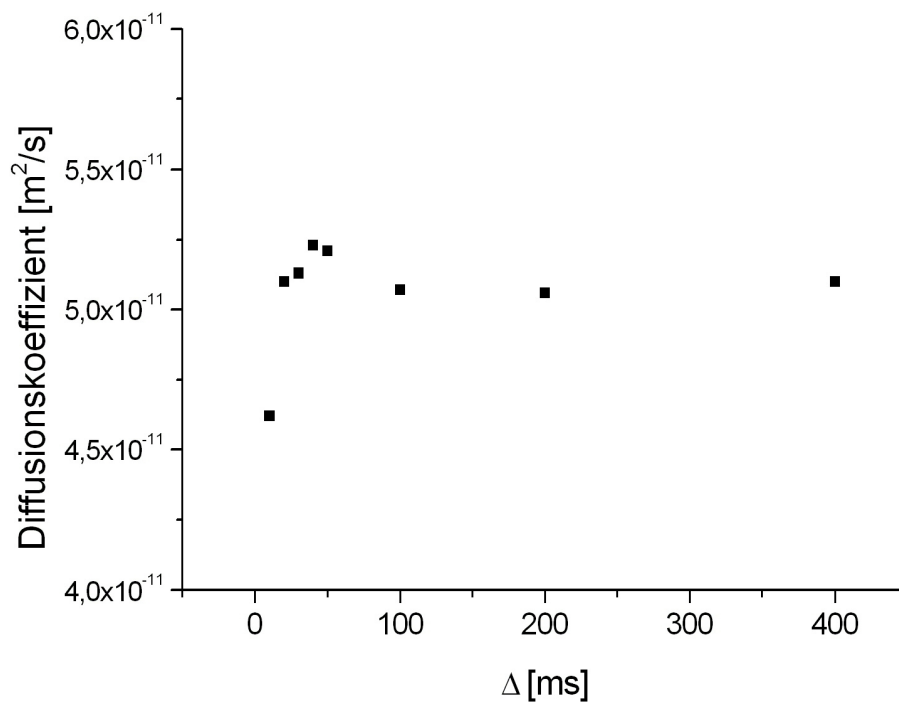


Abbildung 8-8: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Wasserkomponente der übrigen Nanoemulsion der Nanoemulsion SNM nach 3 Monaten.

8.3 Ergebnisse der Nanoemulsion CCT

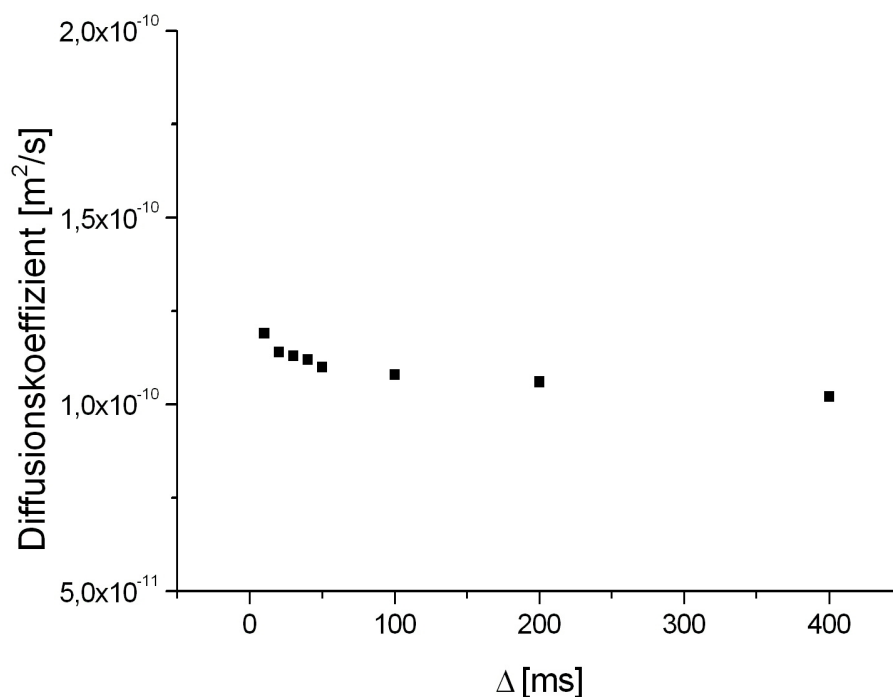


Abbildung 8-9: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Wasserkomponente der Stamm-Nanoemulsion CCT.

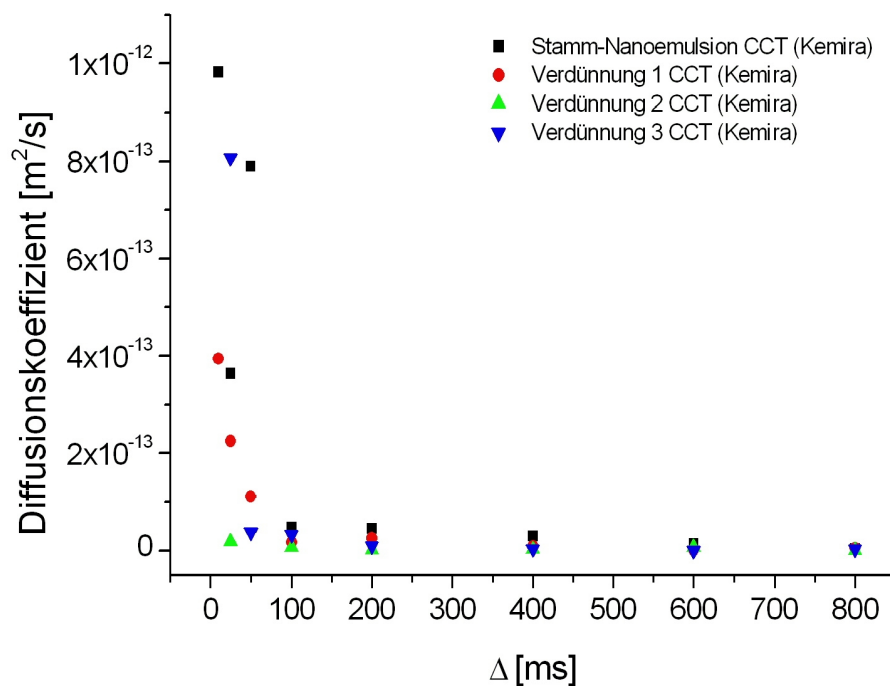


Abbildung 8-10: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponente der Nanoemulsion CCT für verschiedene Verdünnungen.

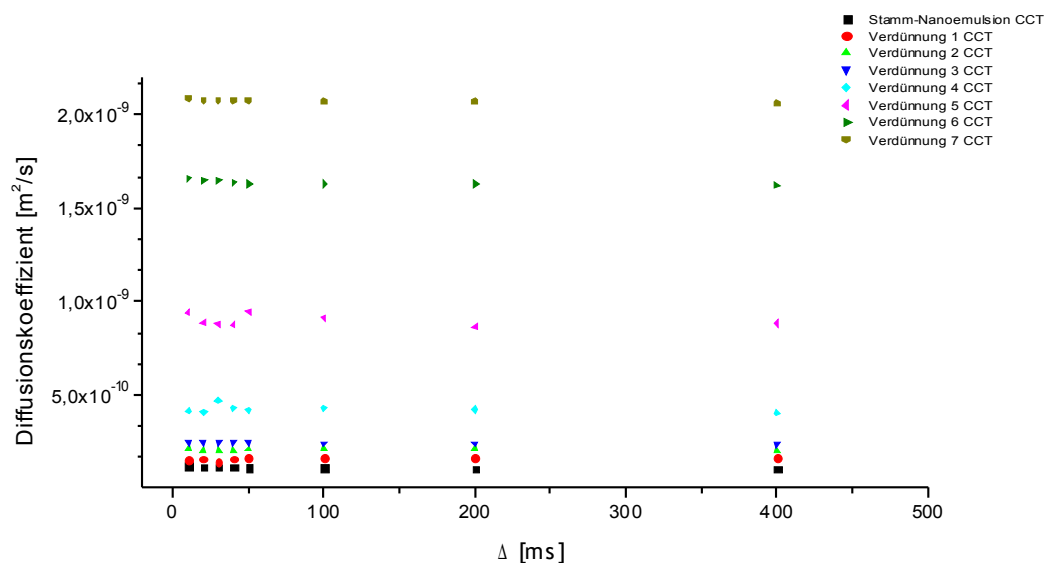


Abbildung 8-11: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Wasserkomponente der Nanoemulsion CCT für alle Verdünnungen.

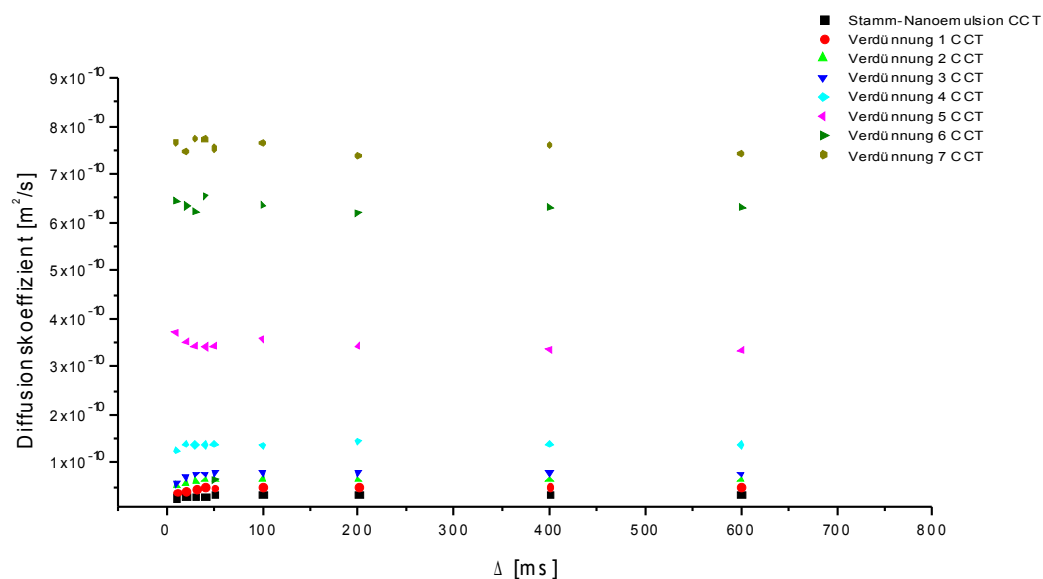


Abbildung 8-12: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der schnellen Surfactantkomponente der Nanoemulsion CCT für alle Verdünnungen.

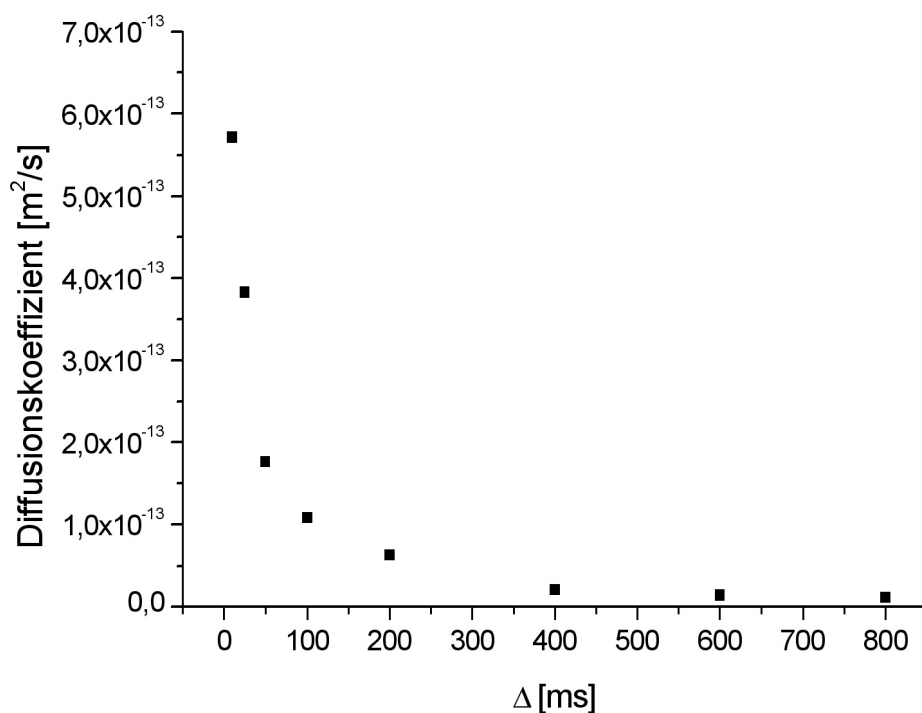


Abbildung 8-13: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponente der Nanoemulsion CCT nach zweimaliger Zentrifugation für jeweils 30 Minuten bei 13.000 rpm.

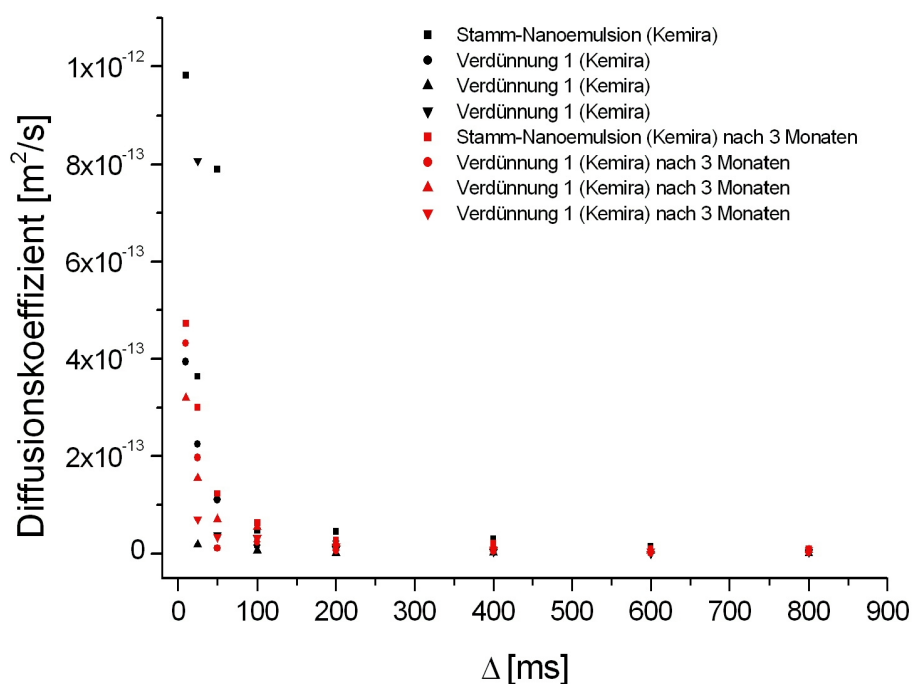


Abbildung 8-14: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit des Öls der Emulsionen Stamm-Nanoemulsion CCT, Verdünnung 1 CCT (Kemira), Verdünnung 2 CCT (Kemira) und Verdünnung 3 CCT (Kemira), frisch und nach 3 Monaten.

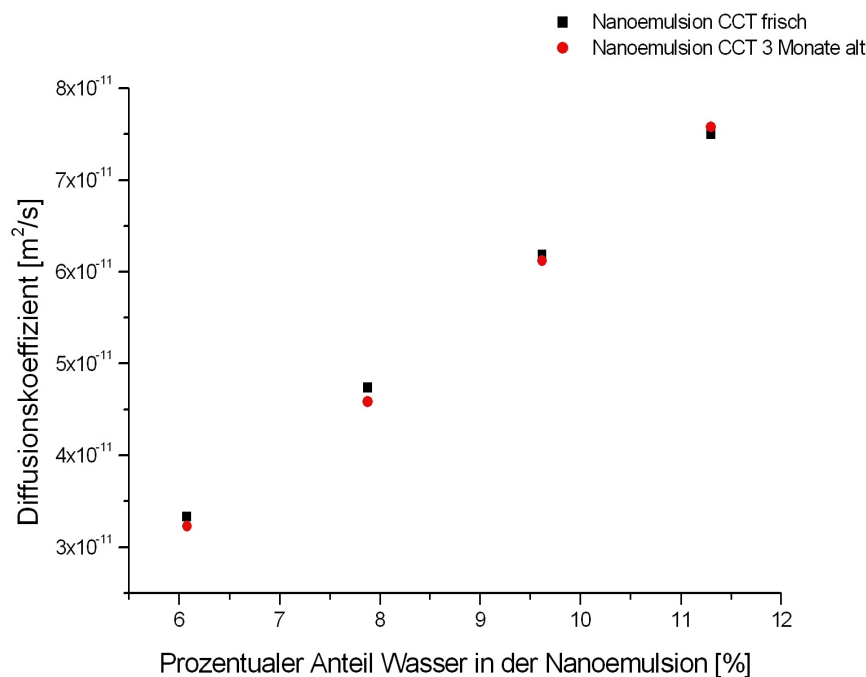


Abbildung 8-15: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der freien Surfactantmoleküle von den Emulsionen Stamm-Nanoemulsion CCT, Verdünnung 1 CCT (Kemira), Verdünnung 2 CCT (Kemira) und Verdünnung 3 CCT (Kemira) gegen den prozentualen Wasseranteil, frisch und nach 3 Monaten.

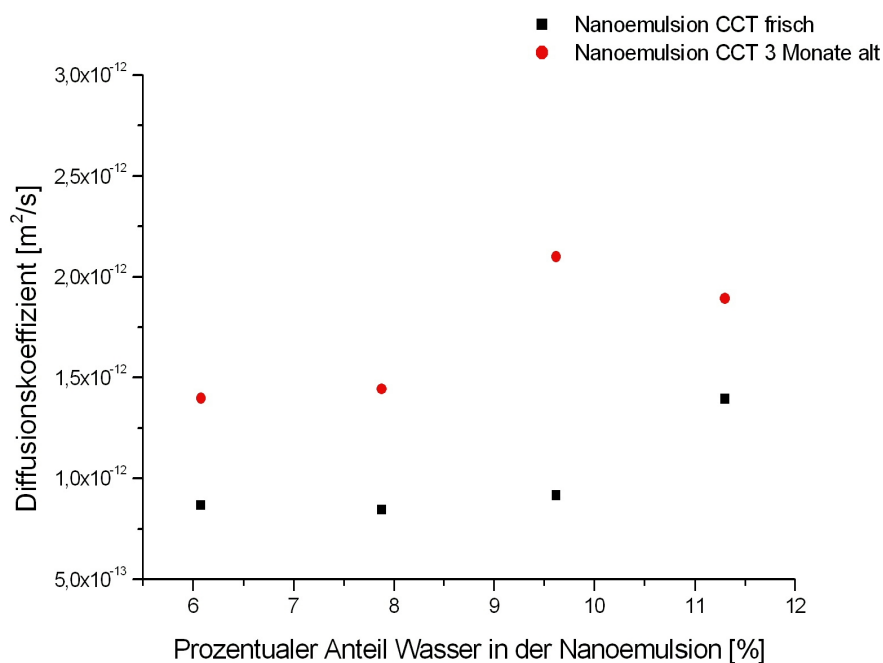


Abbildung 8-16: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der Mizellen des Surfactants von den Emulsionen Stamm-Nanoemulsion CCT, Verdünnung 1 CCT (Kemira), Verdünnung 2 CCT (Kemira) und Verdünnung 3 CCT (Kemira) gegen den prozentualen Wasseranteil, frisch und nach 3 Monaten.

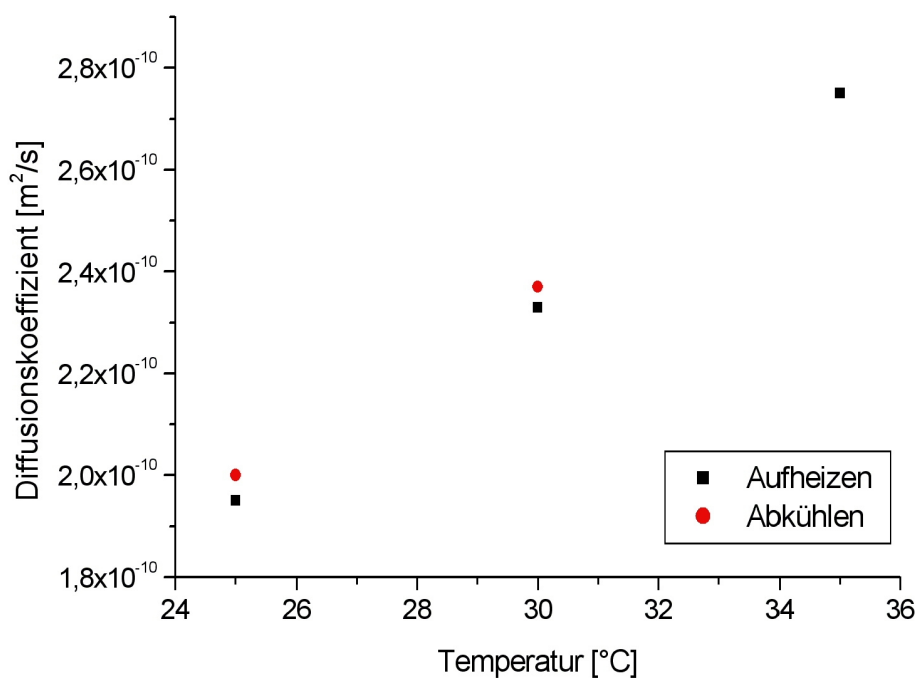


Abbildung 8-17: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Wassers der Verdünnung 2 CCT (Kemira) gegen die Temperatur für die Aufheiz- und Abkühlphase.

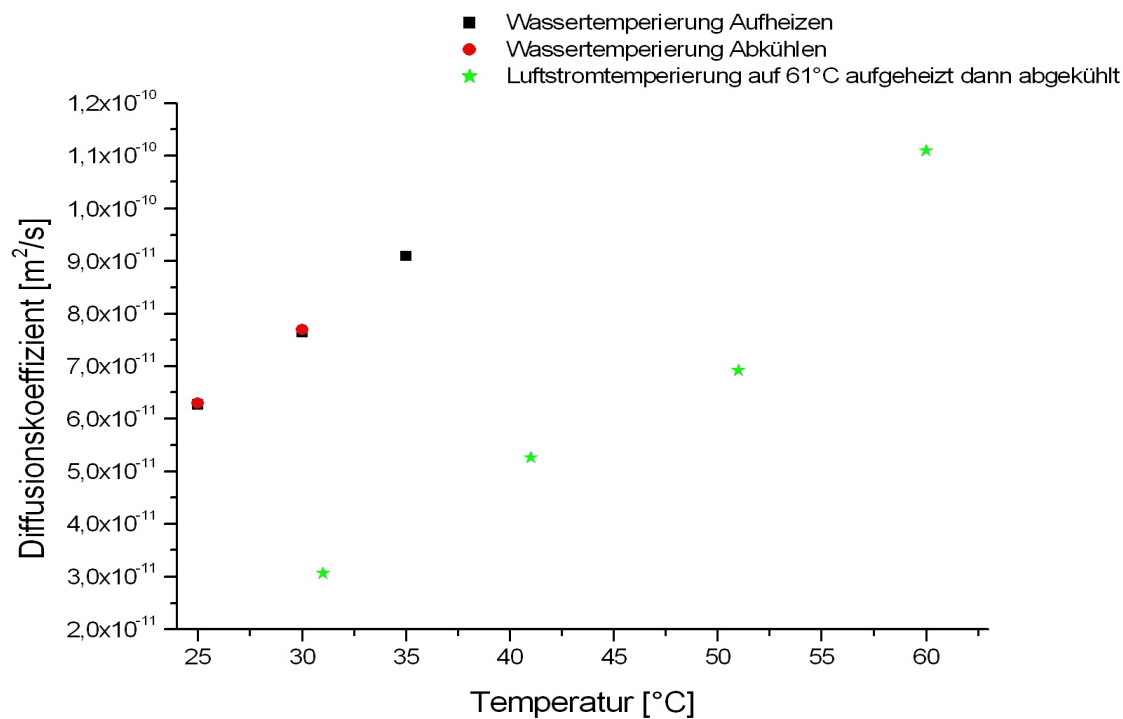


Abbildung 8-18: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des freien Surfactants in der Verdünnung 2 CCT (Kemira) gegen die Temperatur für Wassertemperierung (rot und schwarz) und die Luftstrom-Temperierung (grün).

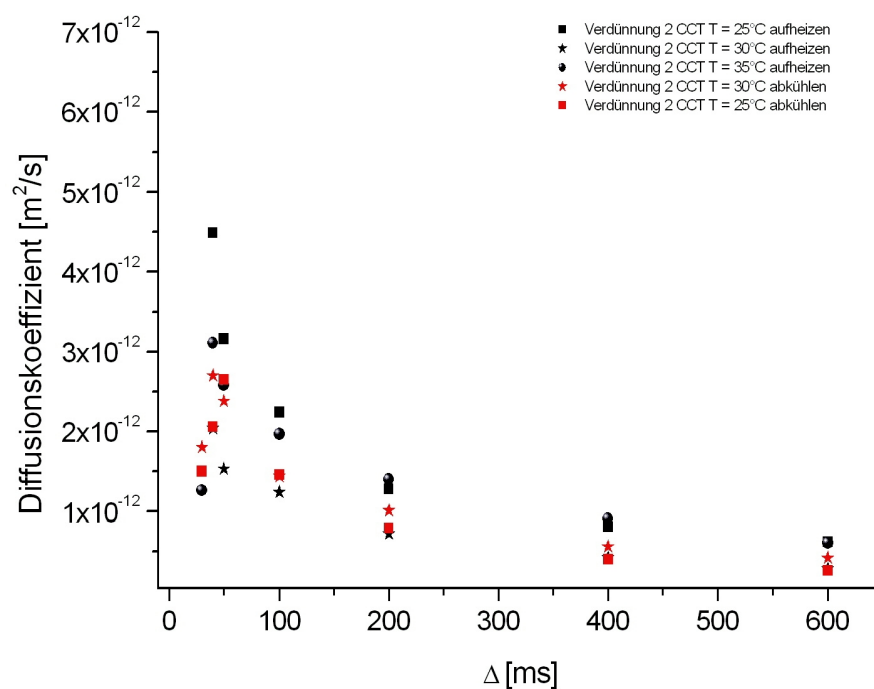


Abbildung 8-19: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der Mizellen des Surfactants in der Verdünnung 2 CCT (Kemira) gegen die Diffusionszeit bei verschiedenen Temperaturen.

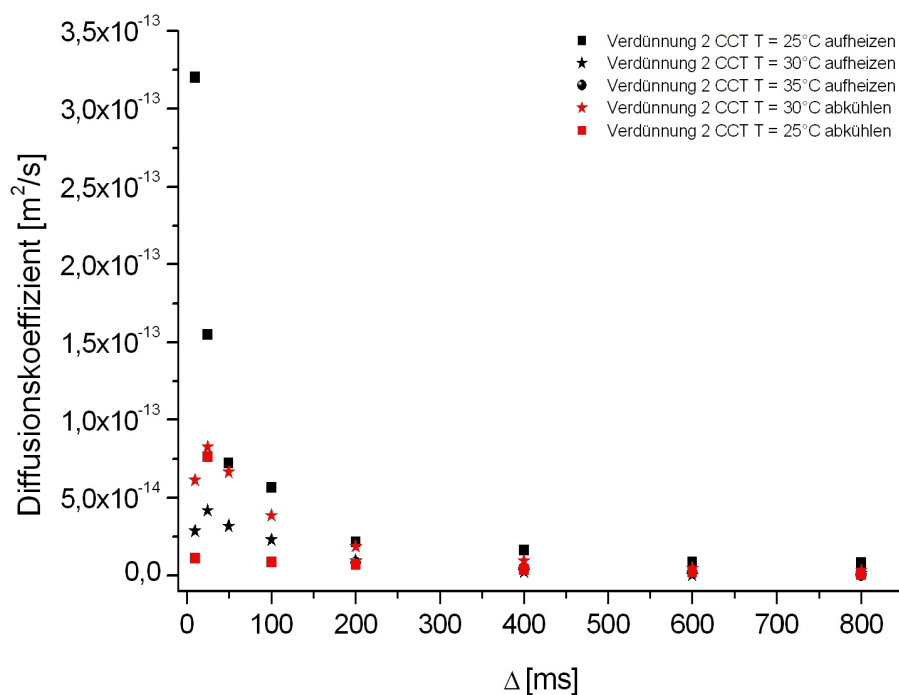


Abbildung 8-20: Auftragung des Diffusionskoeffizienten des Öls in der Verdünnung 2 CCT (Kemira) gegen die Diffusionszeit bei verschiedenen Temperaturen.

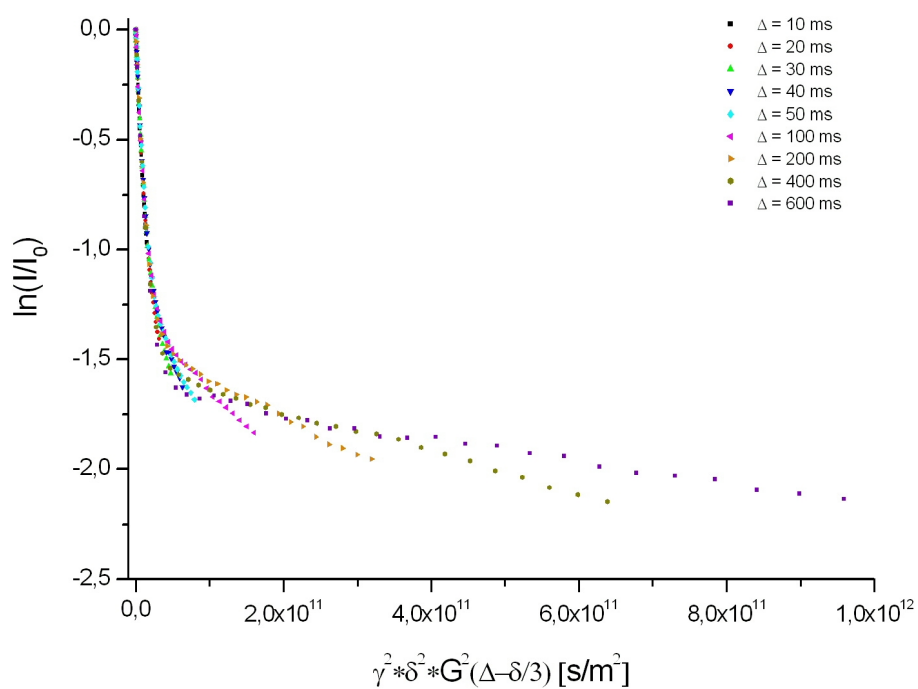


Abbildung 8-21: Echozerfallskurven des Surfactants der Verdünnung 2 CCT (Kemira) bei einer Temperatur von 61°C, Luftstrom-temperiert bei verschiedenen Diffusionszeiten.

8.4 Ergebnisse der Nanoemulsion DM

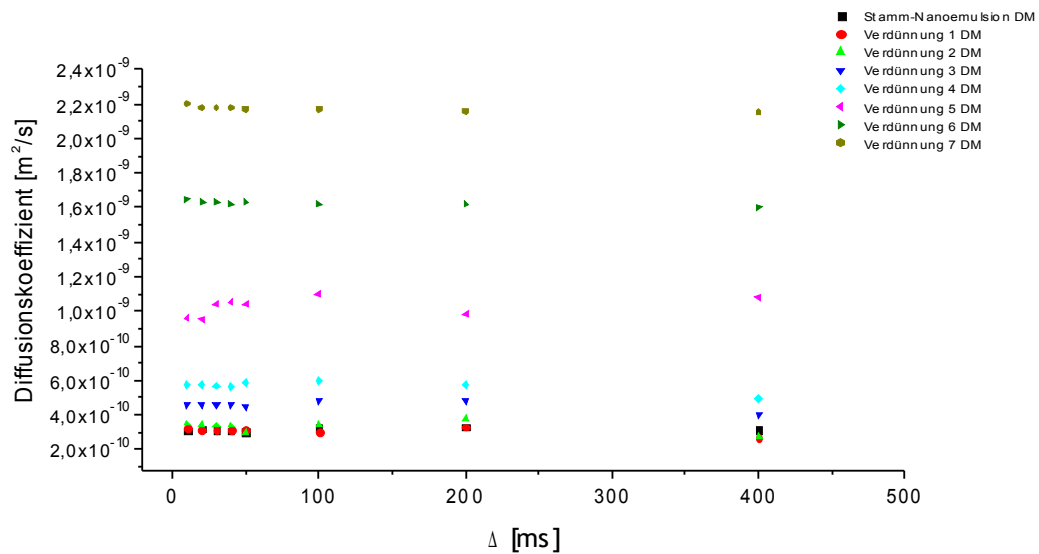


Abbildung 8-22: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Wasserkomponente der Nanoemulsion DM für verschiedene Verdünnungen.

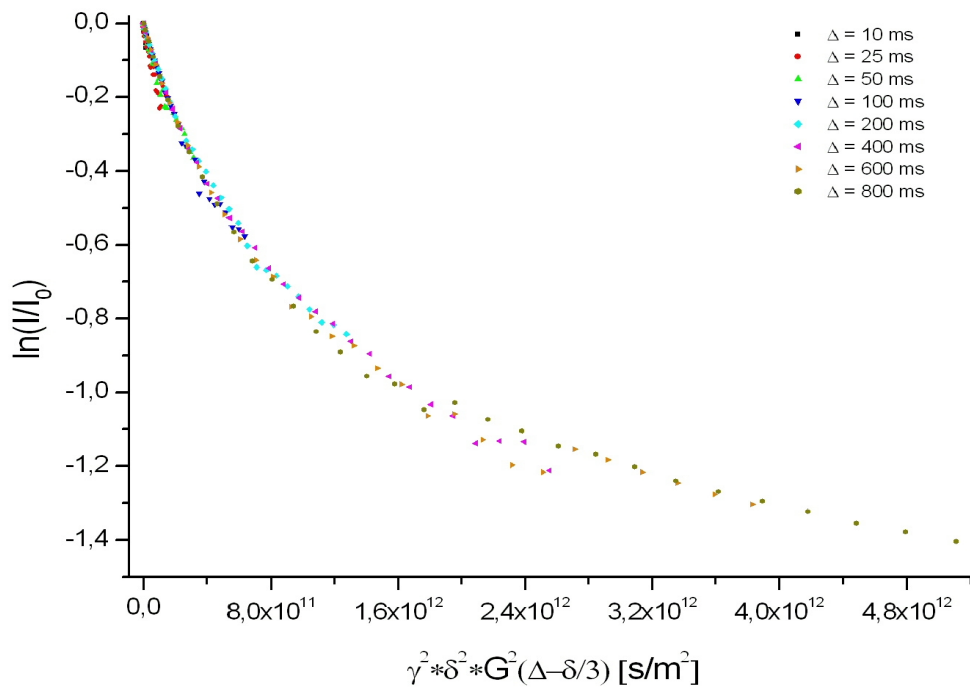


Abbildung 8-23: Echozerfall des Öls einer verdünnten Probe der Nanoemulsion DM mit einem Wassergehalt von 52% nach der Gefriertrocknung. Die Probe wurde nur einmal eingefroren.

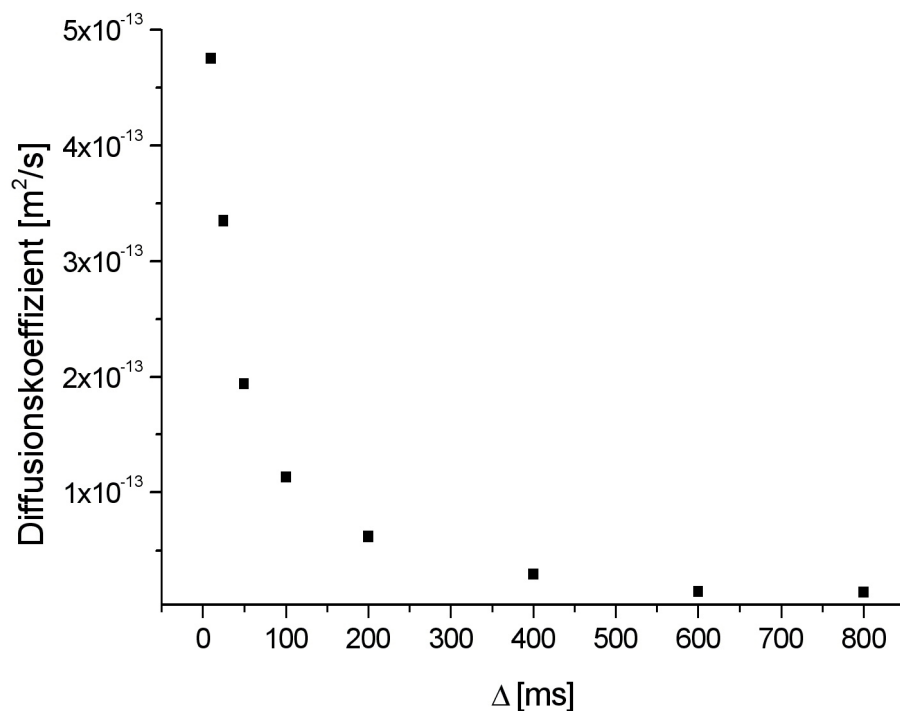


Abbildung 8-24: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Ölkomponeute der Nanoemulsion DM nach zweimaliger Zentrifugation für jeweils 30 Minuten bei 13.000 rpm.

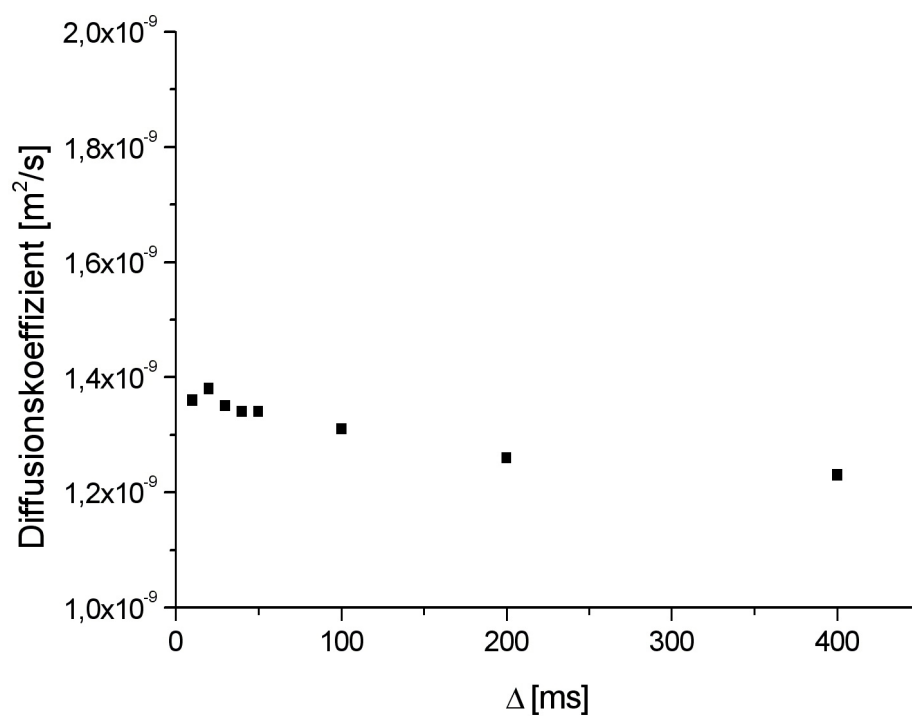


Abbildung 8-25: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit der Wasserkomponeute der Nanoemulsion DM nach zweimaliger Zentrifugation für jeweils 30 Minuten bei 13.000 rpm.

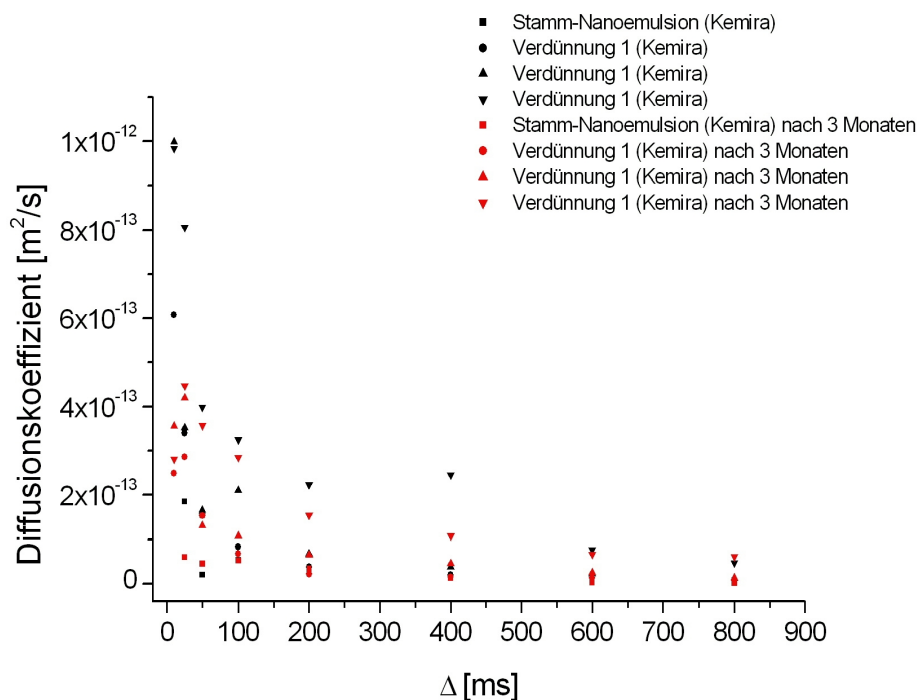


Abbildung 8-26: Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Diffusionszeit des Öls der Emulsionen Stamm-Nanoemulsion DM, Verdünnung 1 DM (Kemira), Verdünnung 2 DM (Kemira) und Verdünnung 3 DM (Kemira), frisch und nach 3 Monaten.

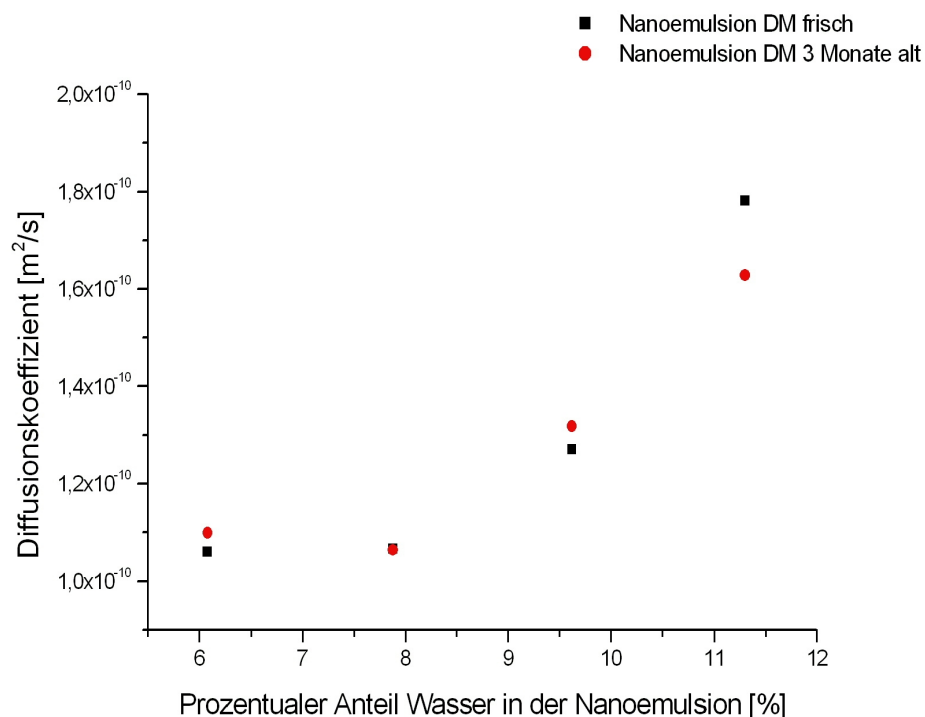


Abbildung 8-27: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der freien Surfactantmoleküle der Emulsionen Stamm-Nanoemulsion DM, Verdünnung 1 DM (Kemira), Verdünnung 2 DM (Kemira) und Verdünnung 3 DM (Kemira) gegen den prozentualen Wasseranteil, frisch und nach 3 Monaten.

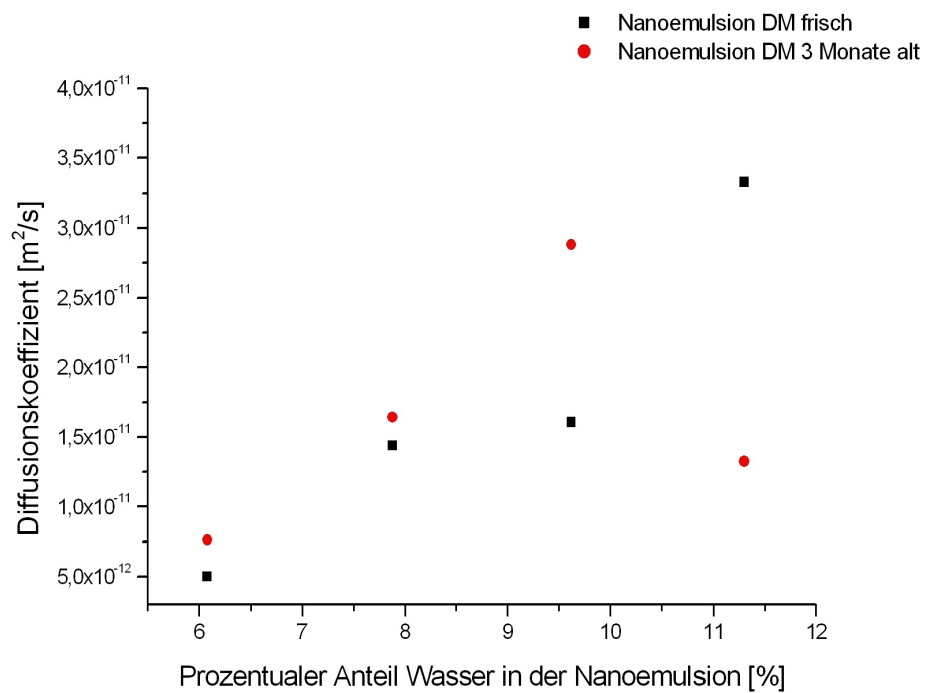


Abbildung 8-28: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der Mizellen des Surfactants der Emulsionen Stamm-Nanoemulsion DM, Verdünnung 1 DM (Kemira), Verdünnung 2 DM (Kemira) und Verdünnung 3 DM (Kemira) gegen deren prozentualen Wasseranteil, frisch und nach 3 Monaten.

8.5 Heterodispersion CCT

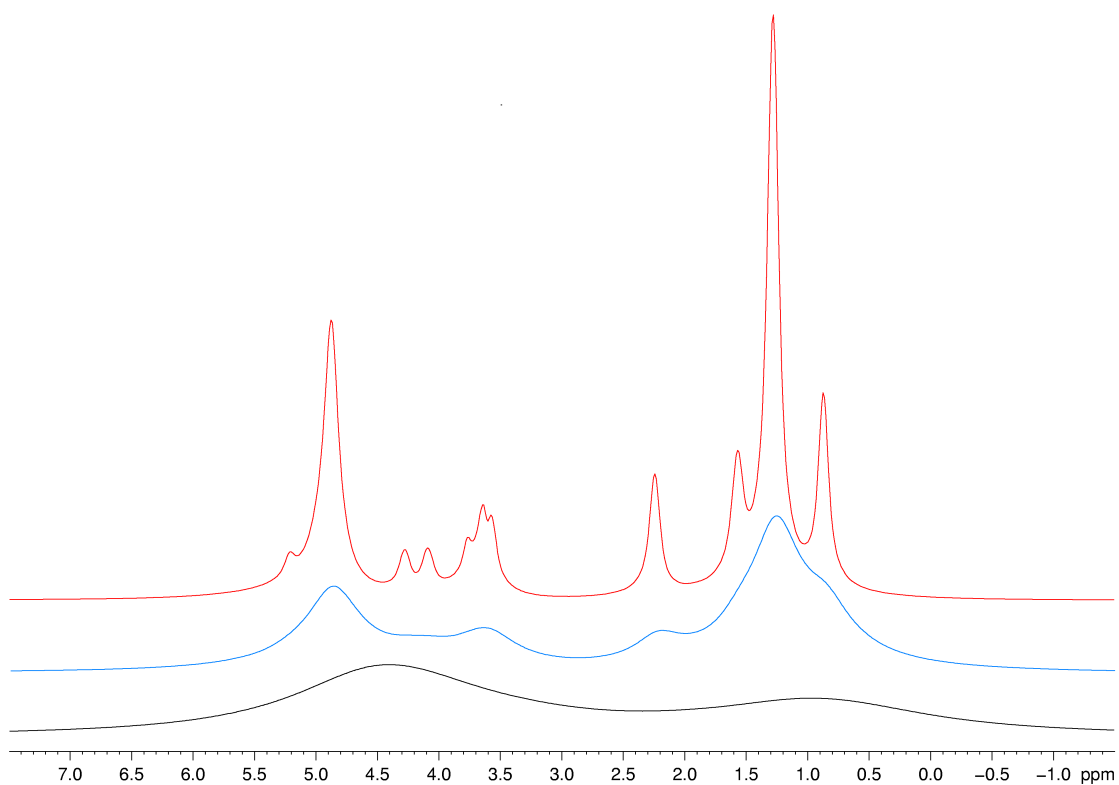


Abbildung 8-29: ^1H -Spektren der Nanoemulsionen CCT; schwarz: mit $2,52 \cdot 10^{16}$ Partikel cm^{-3} Magnetit-Nanopartikel, blau: mit $4,582 \cdot 10^{15}$ Partikel cm^{-3} Magnetit-Nanopartikel, rot: ohne Nanopartikel.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dipl. Chem. Daniel Schunk
Geboren am: 08.02.1979 in Moers
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Promotion

07/2006 – 10/2009 **Angestrebter Abschluss: Doktor rer. nat.**
Promotion im Fachgebiet der Physikalischen Chemie bei
Prof. Dr. Christian Mayer an der Universität Duisburg-
Essen
Thema: „*Metallische Nanopartikel in mesoskopischen
Systemen*“

Hochschulstudium

07/2005 – 11/2005 **Abschluss: Diplom-Chemiker**
Diplomarbeit bei Prof. Dr. Christian Mayer in der
Physikalischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen
„*Herstellung homogener Phospholipid-Multischichten unter
Zugabe von Cholesterol und ihre Anwendung zur
magnetisch – induzierten Selbstorganisation von
Nanopartikeln*“

10/2000 – 11/2005 Studium der Chemie auf Diplom II an der Universität
Duisburg-Essen, Wahlpflichtfach: Instrumentelle Analytik

Schule und Zivildienst

07/1998 – 07/1999	Zivildienst bei der Arbeiterwohlfahrt in Moers
08/1989 – 06/1998	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife humanistisches Gymnasium Adolfinum in Moers
08/1985 – 07/1989	Grundschule in Moers

Tätigkeiten

04/2006 – 06/2006	Werksstudent bei Solvay in Rheinberg
10/2004 – 12/2004	Studentische Hilfskraft an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg im Fachgebiet der Analytischen Chemie Tätigkeit: Methodenentwicklung an einer HPLC-Anlage
03/2004 – 05/2004	Studentische Hilfskraft an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg im Fachgebiet der Analytischen Chemie Tätigkeit: Inbetriebnahme einer Umkehrosmose-Anlage und dazugehörige Analysen
02/2003 – 04/2003	Werksstudent bei Solvay in Rheinberg
03/2000 – 06/2000	Praktikum bei Solvay in Rheinberg, in der Wasseranalytik
09/1999 – 02/2000	Berufsausbildung zum Chemielaboranten am Max-Planck- Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr (abgebrochen)

Beiträge zu Tagungen

Vortrag:

- German-Ukrainian Symposium of Nanoscience and Nanotechnology, Essen, September 2008

Poster:

M. Mathieu, D. Schunk, S. Franzka, C. Mayer, E. Hasselbrink, N. Hartmann:

- 107. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Saarbrücken, Mai 2008
- German-Ukrainian Symposium of Nanoscience and Nanotechnology, Essen, September 2008
- 1st IRUN Symposium on Nanotechnology, Münster, September 2009
- 2nd IRUN Symposium on Nanotechnology, Krakau Oktober 2009

J. Bauer, N. Al Khouri Fallouh, C. Mayer, D. Schunk, M. Zähres:

- 44th Meeting of the German Colloid Society, Hamburg, September 2009

Veröffentlichung

- M. Mathieu, D. Schunk, S. Franzka, C. Mayer, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *Small*, 5, No. 18, 2099 (2009).
- M. Mathieu, D. Schunk, S. Franzka, C. Mayer, N. Hartmann, to be published
- N. Al Khouri Fallouh, J. Bauer, D. Schunk, C. Mayer, Manuskript in Vorbereitung
- K. Ganesan, D. Hagmeyer, W. Meyer-Zaika, A. Dey, N.A.J.M. Sommerdijk, D. Schunk, C. Mayer, M. Eppe, Manuskript in Vorbereitung